

**С. В. Ткаченко, Д. Е. Емельянов,
С. А. Соколова**

КОНСПЕКТ
лекций по дисциплине «Химия»

Раздел 1

Общая и неорганическая химия

для студентов I курса
факультета технологии и товароведения
обучающихся по направлению:
38.08.07 – «Товароведение»

Оглавление

Тема 1.....	
Основные понятия и законы	3
Тема 2.....	
Основные классы неорганических соединений	8
Тема 3.....	
Строение атома и периодический закон	23
Тема 4.....	
Химическая связь	44
Тема 5.....	
Основные закономерности химических реакций	62
Тема 6.....	
Растворы.....	91
Тема 7.....	
Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация	102
Тема 8.....	
Окислительно-восстановительные реакции	120
Тема 9.....	
Комплексные соединения.....	125
Приложения	132

Тема 1

Основные понятия и законы

1. Предмет химии.
2. Основные понятия:
 - вещество,
 - атом,
 - молекула,
 - ионы (простые и сложные),
 - химический элемент,
 - простое вещество (и аллотропия),
 - сложное вещество,
 - абсолютная и относительная атомная и молекулярная масса,
 - количество вещества,
 - моль,
 - молярная масса,
 - молярный объем,
 - валентность,
 - степень окисления.
3. Важнейшие стехиометрические законы:
 - з-н сохранения массы,
 - з-н постоянства состава,
 - з-н Авогадро и следствия из него.
4. Химические формулы и уравнения.

1. Предмет химии

Окружающий нас материальный мир, который, по словам философов, дан нам в ощущениях, представлен различными вещественными объектами. Само понятие “вещество” определить довольно сложно - современное состояние науки позволяет утверждать, что границы между различными формами материи несколько условны. Упрощенно можно сказать, что вещество - это то, из чего состоят окружающие нас объекты, да и мы сами. Все вещественные объекты, или тела, как говорят физики, состоят из атомов. Поскольку существуют различные виды атомов, то и вещества, образуемые ими, различаются по свойствам.

Химия изучает строение и свойства веществ, процессы их образования и разложения, а также взаимодействие их друг с другом.

Таким образом,

Предмет химии - вещества и их взаимопревращения.

2. Основные понятия химии

Атом – структурная единица вещества, наименьшая частица, обладающая химическими свойствами определенного химического элемента.

Атом является электронейтральной частицей, состоящей из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженной электронной оболочки.

Молекула – наименьшая частица простого или сложного вещества, обладающая химическими свойствами данного вещества.

Химический элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Простое вещество состоит из атомов одного химического элемента и является формой существования этого элемента в свободном состоянии в данных условиях.

Простое вещество обозначается символом соответствующего элемента: Na, Cu, C, Zn, S и т.д. Исключение составляют H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Сложное вещество (соединение) состоит из атомов нескольких химических элементов.

Степень окисления – условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный в предположении, что все химические связи носят ионный характер.

В простых веществах степень окисления атома элемента равна нулю. В сложных веществах большинство химических элементов могут иметь переменную степень окисления. Постоянную степень окисления в соединениях проявляют следующие элементы:

1) *водород* (в соединениях с неметаллами) и *щелочные металлы* – степень окисления **+1**;

2) *металлы второй группы* периодической системы (кроме ртути) – степень окисления **+2**;

3) *бор, алюминий, скандий, иттрий, лантан* (и некоторые лантаноиды) – степень окисления **+3**;

4) *фтор* (во всех соединениях) и остальные *галогены* (в бескислородных соединениях) – степень окисления **-1**;

5) *кислород* (во всех соединениях, за исключением OF_2 и пероксосоединений) – степень окисления **-2**.

Атомная единица массы (а. е. м.) – это $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Относительная атомная масса (A_r) – масса атома, выраженная в а. е. м.

Относительная молекулярная масса (M_r) – масса молекулы, выраженная в а. е. м., равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы.

Количество вещества (ν) – величина, выражающая число структурных единиц вещества.

Количество вещества может быть найдено из соотношения:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A},$$

где m – масса вещества; M – молярная масса вещества; V – объем вещества; V_m – молярный объем вещества; N – число структурных частиц вещества; N_A – число Авогадро.

Моль – количество вещества, равное числу атомов в 12 граммах изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц в 1 моль вещества называется **числом Авогадро**:

$$N_A = 6.0220449 \cdot 10^{23} \approx \mathbf{6.02 \cdot 10^{23}} \text{ (моль}^{-1}\text{)}$$

Молярная масса (M) – масса одного моля вещества, выраженная в стандартных единицах массы (кг/моль, г/моль).

Молярная масса, *выраженная в г/моль*, численно совпадает с относительной молекулярной массой.

Молярный объем (V_m) – это объем, который занимает 1 моль вещества при данных условиях.

Для веществ в конденсированном состоянии молярные объемы различны. Для разреженных газов при фиксированных условиях (давление, температура) молярные объемы одинаковы. При нормальных условиях (н.у.)*) 1 моль любого газа занимает объем **22.4 л**.

Стехиометрия – раздел химии, изучающий количественные соотношения между веществами в химических реакциях.

Стехиометрические коэффициенты – числа перед химическими формулами в уравнении реакции. Они показывают количества веществ, участвующих в реакции.

Индексы – цифры в химических формулах, стоящие справа внизу около символа химического элемента и показывающие число атомов этого элемента в составе соединения.

Например, формула H_3PO_4 означает, что в данном соединении на три атома водорода приходится один атом фосфора и четыре атома кислорода.

3. Важнейшие стехиометрические законы

Стехиометрия - раздел химии, рассматривающий количественные соотношения между реагирующими веществами.

*) Нормальные условия – температура 0°C (273 К) и давление 1 атм (101.3 кПа).

Стехиометрические законы позволяют проводить вычисления по химическим формулам и уравнениям химических реакций. К основным стехиометрическим законам относятся закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон химических эквивалентов и закон Авогадро.

1. Закон сохранения массы (М. В. Ломоносов, А. Лавуазье):

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

2. Закон постоянства состава (Ж. Пруст):

Все соединения имеют постоянный химический состав, независимо от способа и условий получения.

3. Закон Авогадро:

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Следствия закона Авогадро:

1. Молярные объемы различных газов при одинаковых условиях равны между собой. При н.у. молярный объем любого газа равен 22.4 л/моль.

2. Молярная масса газа G_1 равна произведению его *относительной плотности* по другому газу $D_{G_2}(G_1)$ на молярную массу газа G_2 :

$$M(G_1) = D_{G_2}(G_1) \cdot M(G_2)$$

4. Химические формулы и уравнения

Химическая формула выражает качественный и количественный состав вещества, т.е. является графическим воплощением закона постоянства состава. Наиболее простыми являются так называемые *общие* или *брутто-формулы*, например:

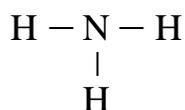


Индексы – цифры в химических формулах, стоящие справа внизу около символа химического элемента и показывающие число атомов этого элемента в составе соединения.

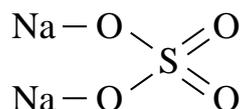
Например, формула H_3PO_4 означает, что в данном соединении на три атома водорода приходится один атом фосфора и четыре атома кислорода.

Если общая формула содержит минимальные (сокращенные) индексы, то она называется *простейшей*. Если общая формула выражает состав молекулы или формульной единицы вещества, ее называют *молекулярной* формулой.

Для того, чтобы показать порядок соединения атомов в молекуле, используют **структурные** формулы, в которых черточками обозначают общие электронные пары:



Структурные формулы, составленные на основании валентностей атомов для веществ немолекулярного строения, как правило, не отражают истинное строение этих веществ. Такие *условные структурные формулы* иногда называют **графическими**:



Химические уравнения основаны на законе сохранения массы. Они показывают, какие вещества и в каких количественных соотношениях вступают в реакцию и образуются в результате нее.

Стехиометрические коэффициенты – числа перед химическими формулами в уравнении реакции. Они показывают количества веществ, участвующих в реакции.

В случаях, когда количественные соотношения реагирующих веществ сложны или по каким-либо причинам неинтересны, используют *схемы реакций*, в которых указаны реагенты и продукты, но коэффициенты опущены.

Тема 2

Основные классы неорганических соединений

1. Оксиды:

- общая характеристика и классификация,
- способы получения,
- химические свойства:
 - основные,
 - кислотные,
 - амфотерные.

2. Гидроксиды:

- общая характеристика и классификация,
- способы получения и химические свойства:
 - основания,
 - амфотерные гидроксиды.

3. Кислоты:

- общая характеристика и классификация,
- способы получения,
- химические свойства.

4. Соли:

- общая характеристика и классификация,
- средние,
- основные,
- кислые,
- двойные,
- смешанные,
- комплексные.

1. Оксиды

Оксиды – сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2 .

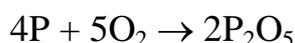
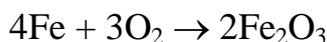
Оксиды, для которых не существует соответствующих солей, называют *несолеобразующими*. Таких оксидов немного, к ним относятся: N_2O , NO , CO , SiO .

подавляющему большинству оксидов соответствуют различные соли, такие оксиды называют *солеобразующими*. Солеобразующие оксиды делятся на: *основные*, *кислотные* и *амфотерные* в зависимости от проявляемых ими химических свойств.

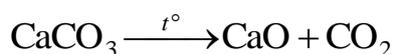
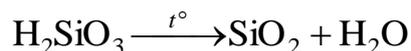
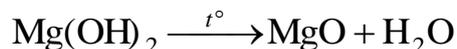
Соединения оксидов с водой называют *гидроксидами*. Основным оксидам в качестве гидроксидов соответствуют *основания*, кислотным оксидам – *кислоты*, а амфотерным оксидам – *амфотерные гидроксиды*.

Способы получения

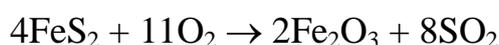
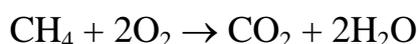
1. Окисление простых веществ:



2. Термическое разложение сложных веществ:



3. Окисление сложных веществ:



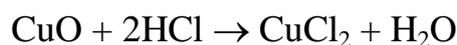
Химические свойства

Оснóвные оксиды – это оксиды, взаимодействующие с кислотами с образованием солей.

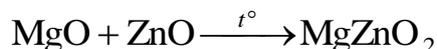
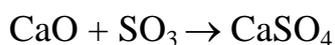
К ним относятся оксиды металлов в степени окисления +1 и +2 (реже +3). Например: Na_2O , CaO , MgO , FeO , La_2O_3 .

Основные оксиды взаимодействуют:

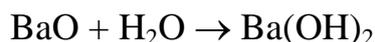
1. С кислотами, образуя соль и воду:



2. С кислотными и амфотерными оксидами, образуя соли:



3. С водой, если образующиеся основания растворимы в воде:

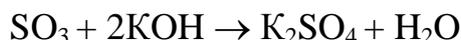


Кислотные оксиды (ангидриды кислот) – это оксиды, взаимодействующие с основаниями с образованием солей.

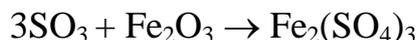
К ним относятся почти все оксиды неметаллов, а также оксиды металлов в степени окисления +5 и выше. Например: CO_2 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 .

Кислотные оксиды взаимодействуют:

1. С основаниями, образуя соль и воду:



2. С основными и амфотерными оксидами, образуя соли:



3. С водой, если образующиеся кислоты растворимы в воде:

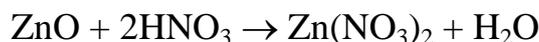


Амфотерные оксиды – это оксиды, взаимодействующие не только с кислотами, но и с основаниями с образованием солей.

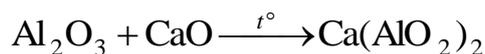
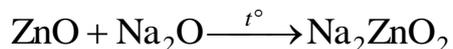
К ним относятся оксиды металлов в степени окисления +2, +3, +4. Например: ZnO, PbO, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂.

Амфотерные оксиды взаимодействуют:

1. С кислотами, образуя соль и воду:

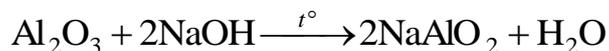
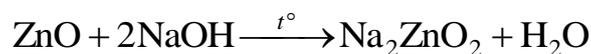


2. С кислотными и основными оксидами, образуя соли:



3. С основаниями:

- а) при сплавлении:



- б) в растворе:



*) Правильнее записывать данную соль как Na[Al(H₂O)₂(OH)₄], но допускается использование упрощенной формулы Na[Al(OH)₄].

2. Гидроксиды

Гидроксиды – это сложные вещества, которые могут быть представлены как соединения оксидов с водой.

К гидроксидам относятся *основания, амфотерные гидроксиды и кислородсодержащие кислоты*.

Число гидроксогрупп в формуле основания или амфотерного гидроксиды называют **кислотностью**. Например:

NH_4OH – гидроксид аммония, *однокислотное* основание;

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария, *двухкислотное* основание;

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия, *трехкислотное* основание (.

Основания – это гидроксиды, взаимодействующие с кислотами с образованием солей.

Основания являются электролитами, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-анионы.

Основной остаток – это электроположительная частица, которая остается от молекулы основания при отщеплении одного или нескольких гидроксид-ионов.

В названиях основных остатков, содержащих гидроксильные группы, используют приставку *гидроксо-*. Например:

MgOH^+ – катион *гидроксомагния*;

$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ – катион *дигидроксожелеза (III)*.

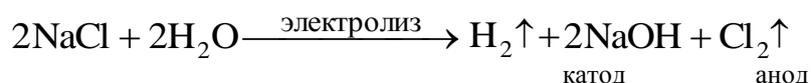
Щелочи – это *сильные, растворимые в воде основания*. К ним относятся гидроксиды *щелочных и щелочноземельных металлов*, а также таллия (I).

Гидроксиды других металлов обладают малой растворимостью в воде и их называют “*нерастворимыми*”.

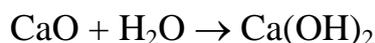
Гидроксид аммония NH_4OH – растворимое, но **слабое основание**, поэтому к щелочам не относится.

Способы получения оснований

1. *Электролиз водных растворов солей:*

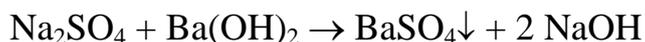


2. *Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов с водой:*

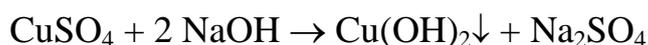


3. *Взаимодействие соли со щелочью:*

- а) *с образованием малорастворимой соли (получение щелочей):*

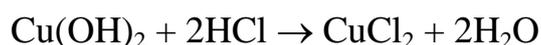
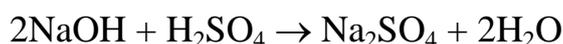


- б) *с образованием малорастворимого основания (общий способ получения малорастворимых оснований):*

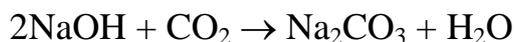


Химические свойства оснований

1. *Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации):*

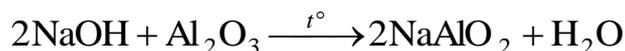


2. *Взаимодействие с кислотными оксидами:*



3. *Взаимодействие с амфотерными оксидами:*

- а) *при сплавлении:*

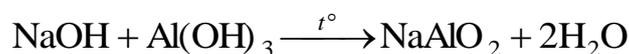


- б) *в растворе (образование комплексной соли):*

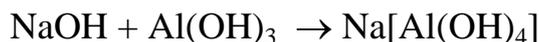


4. *Взаимодействие с амфотерными гидроксидами:*

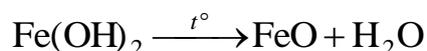
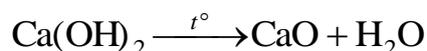
- а) *при сплавлении:*



- б) *в растворе:*



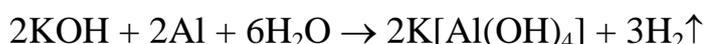
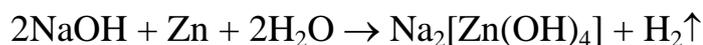
5. *Термическое разложение^{*)}:*



^{*)} Гидроксиды щелочных металлов, кроме LiOH, практически не разлагаются – они плавятся и кипят без разложения.

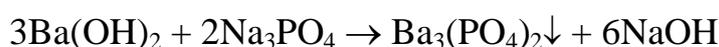
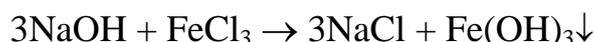
6. Взаимодействие с металлами.

Растворы щелочей взаимодействуют с некоторыми из металлов, проявляющих в своих соединениях амфотерные свойства (Be, Zn, Al, Sn и др.), с выделением водорода и образованием комплексной соли:



7. Взаимодействие с солями.

Щелочи необратимо реагируют с солями, если при этом образуется малорастворимая соль или малорастворимое основание:



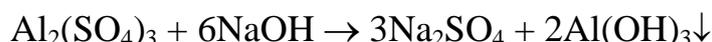
Амфотерные гидроксиды – это гидроксиды, взаимодействующие не только с кислотами, но и с основаниями с образованием солей.

Амфотерные гидроксиды являются электролитами двойственной природы (*амфолитами*), то есть способны диссоциировать и *как основание*, образуя катионы основного остатка, и *как кислота*, образуя анионы кислотного остатка.

Амфотерные гидроксиды малорастворимы в воде и относятся к слабым электролитам, причем основные свойства обычно преобладают над кислотными.

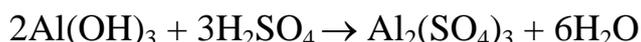
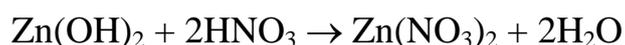
Способы получения амфотерных гидроксидов

Взаимодействие растворимых солей со щелочами:



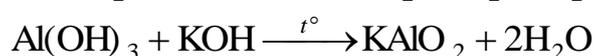
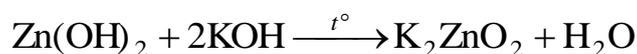
Химические свойства амфотерных гидроксидов

1. *Взаимодействие с кислотами:*



2. *Взаимодействие со щелочами:*

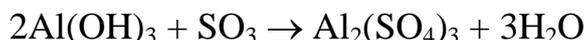
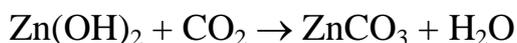
а) *при сплавлении:*



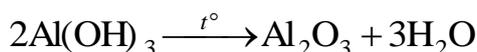
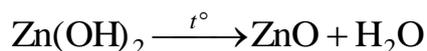
б) в растворе:



3. Взаимодействие с кислотными оксидами:



4. Термическое разложение:



3. Кислоты

Кислоты – это сложные вещества, в молекулах которых содержатся атомы водорода, способные замещаться на атомы металла.

Все кислоты являются электролитами, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода (H^+).

Кислотный остаток – это электроотрицательная частица, которая остается от молекулы кислоты при отщеплении одного или нескольких катионов водорода.

Например, *ортофосфорная кислота* образует три кислотных остатка:

H_2PO_4^- – *дигидроортофосфат-ион (дигидрофосфат-ион)*;

HPO_4^{2-} – *гидроортофосфат-ион (гидрофосфат-ион)*;

PO_4^{3-} – *ортофосфат-ион (фосфат-ион)*.

Классификация

1. По основности.

Основность кислот определяется числом катионов водорода, способных при электролитической диссоциации отщепляться от молекулы кислоты:

HCl – соляная кислота, *одноосновная*;

H_2CO_3 – угольная кислота, *двухосновная*;

H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, *трехосновная*.

Кислоты с основностью больше единицы объединяют под общим названием **многоосновные**.

2. По составу.

Кислоты разделяют на *бескислородные* и *кислородсодержащие*:

H_2S – сероводородная кислота, *бескислородная*;

HNO_3 – азотная кислота, *кислородсодержащая*.

3. По летучести:

HCl , HNO_3 – *легколетучие* кислоты;

H_2SO_4 , H_3PO_4 – *труднолетучие* кислоты.

4. По величине степени диссоциации (по силе):

HCl , HNO_3 , H_2SO_4 – *сильные* кислоты ($\alpha \geq 30\%$);

HF , H_3PO_4 – кислоты *средней силы* ($3 \leq \alpha < 30\%$);

H_2S , HCN , H_2CO_3 , H_3BO_3 – *слабые* кислоты ($\alpha < 3\%$).

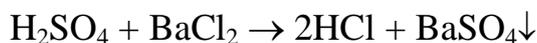
Способы получения

1. *Взаимодействие кислотных оксидов с водой (если образуется растворимая в воде кислота):*

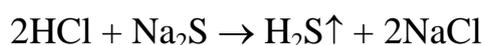
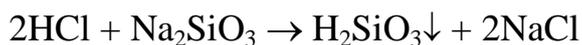


2. *Взаимодействие кислот с солями:*

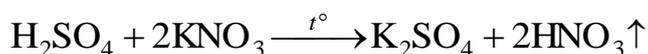
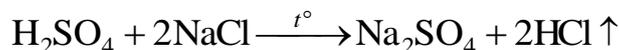
а) *с образованием малорастворимой соли:*



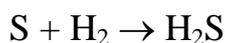
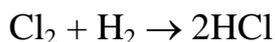
б) *с образованием малорастворимой или летучей кислоты:*



в) *воздействие концентрированной серной кислоты на сухие соли легколетучих кислот при нагревании:*

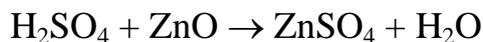
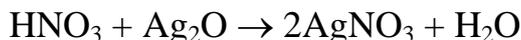


3. *Взаимодействие водорода с неметаллами (для получения бескислородных кислот):*

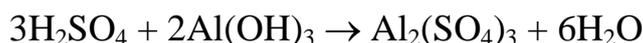
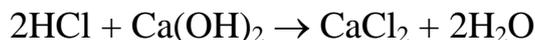


Химические свойства

1. *Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:*



2. *Взаимодействие с основаниями и амфотерными гидроксидами:*

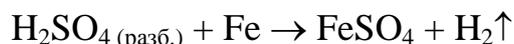
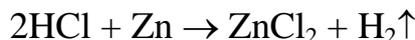


3. *Взаимодействие с металлами.*

Характер взаимодействия кислот с металлами зависит от окислительных свойств кислотного остатка.

а) *окислительная способность кислотного остатка выражена слабее, чем катионов водорода.*

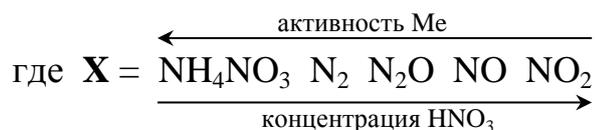
К таким кислотам относятся HF, HCl, HBr, HI, разбавленная H₂SO₄ и другие. Они могут взаимодействовать лишь с активными металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений **до водорода**. При этом образуется соль металла и газообразный водород:



б) *окислительная способность кислотного остатка выражена сильнее, чем катионов водорода.*

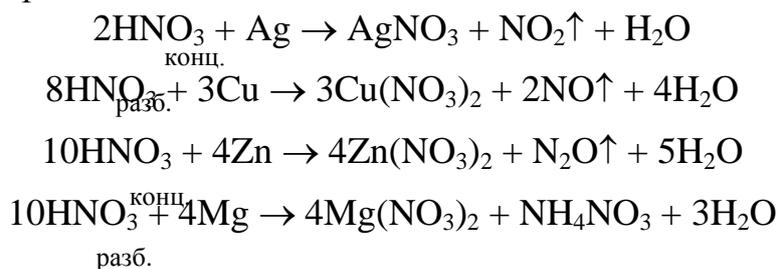
К таким кислотам относятся HNO₃, концентрированная H₂SO₄ и некоторые другие. Они способны взаимодействовать не только с активными металлами, но и со многими малоактивными, расположенными в электрохимическом ряду напряжений *после водорода*. При этом образуется соль металла и продукты восстановления кислотного остатка. Состав продуктов восстановления зависит от концентрации кислоты и активности металла^{*)}.

Взаимодействие азотной кислоты с большинством металлов соответствует схеме:



^{*)} Обычно образуется смесь, в которой преобладает какой-либо один из продуктов восстановления кислотного остатка. Поэтому уравнение реакции достаточно составить для преобладающего продукта.

Например:

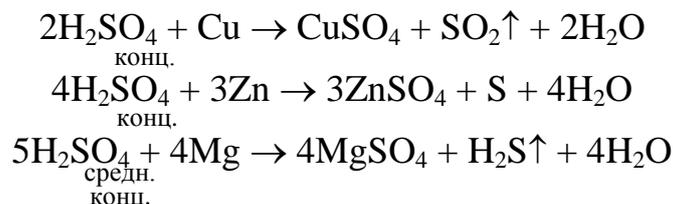


Газообразный водород в таких реакциях практически **не образуется**.
Некоторые металлы (Al, Fe, Cr и др.) пассивируются азотной кислотой, т.е. образуют прочные оксидные пленки, препятствующие действию кислоты.

Взаимодействие **концентрированной серной кислоты** с металлами протекает по схеме:



Например:

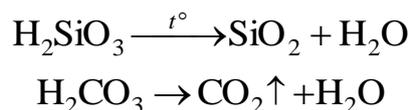


Некоторые металлы (Al, Fe, Cr и др.) пассивируются концентрированной серной кислотой.

Если концентрация серной кислоты не слишком велика, то взаимодействие с активными металлами **частично** протекает с выделением водорода.

4. Термическое разложение.

При нагревании кислородсодержащей кислоты образуется соответствующий кислотный оксид и вода:

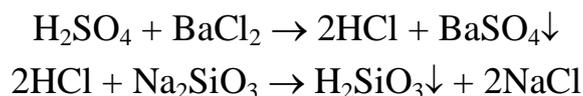


Исключение *):



*) Если соответствующий кислотный оксид термически неустойчив, образуются продукты его разложения. Например, вместо N_2O_5 выделяются NO_2 и O_2 .

5. Взаимодействие с солями:



4. Соли

Соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы основных остатков и анионы кислотных остатков.

Классификация

Соли различают по составу основных и кислотных остатков:

- **Средние соли**

Продукты *полной нейтрализации* кислот и оснований. Состоят из основных остатков, не содержащих гидроксогрупп, и кислотных остатков, не содержащих атомов водорода. Например:

NaCl – хлорид натрия;
Mg(NO₃)₂ – нитрат магния;
Ca₃(PO₄)₂ – фосфат кальция.

- **Кислые соли**

Продукты *неполной нейтрализации многоосновных кислот*. Состоят из основных остатков, не содержащих гидроксогрупп, и кислотных остатков, *содержащих атомы водорода*. Например:

NaHSO₄ – гидросульфат натрия;
Mg(HCO₃)₂ – гидрокарбонат магния;
Ca(H₂PO₄)₂ – дигидрофосфат кальция.

- **Основные соли**

Продукты *неполной нейтрализации многокислотных оснований*. Состоят из основных остатков, *содержащих гидроксогруппы*, и кислотных остатков, не содержащих атомов водорода. Например:

Al(OH)SO₄ – сульфат гидроксиалюминия;
(CuOH)₂CO₃ – карбонат гидроксомеди (II);
Fe(OH)₂Cl – хлорид дигидроксижелеза (III).

- **Другие типы солей**

Двойные соли – содержат два различных катиона. Например: KCr(SO₄)₂, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.

Смешанные соли – содержат два различных кислотных остатка. Например, $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$.

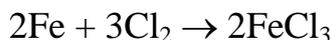
Комплексные соли – содержат сложные катионы или анионы, в составе которых имеются *координационные* (донорно-акцепторные) связи. Например: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (III) калия; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I).

Способы получения

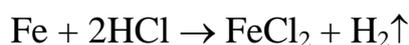
Известно много способов получения солей, которые можно представить с помощью следующей схемы^{*)}:



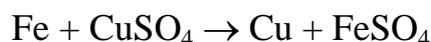
1. *Взаимодействие между металлами и неметаллами:*



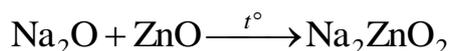
2. *Взаимодействие между металлами и кислотами:*



3. *Взаимодействие между металлами и солями:*

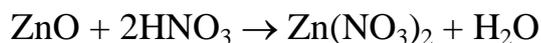
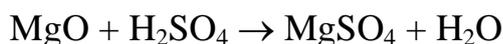


4. *Взаимодействие между оксидами.*



^{*)} В данной схеме в качестве основного или кислотного оксида могут подразумеваться также амфотерные оксиды, а в качестве основания или кислоты – амфотерные гидроксиды.

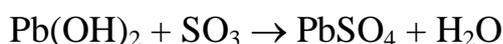
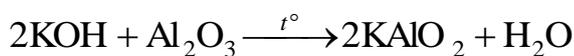
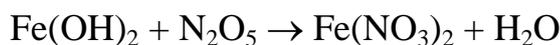
5. *Взаимодействие между оксидами и кислотами:*



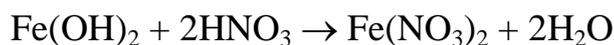
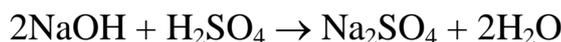
6. *Взаимодействие между основаниями (щелочами) и неметаллами:*



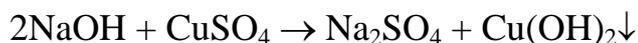
7. *Взаимодействие между основаниями и оксидами:*



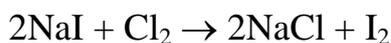
8. *Взаимодействие между основаниями и кислотами:*



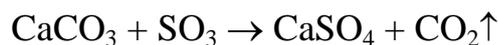
9. *Взаимодействие между основаниями и растворимыми солями:*



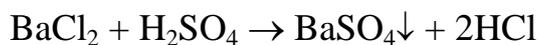
10. *Взаимодействие между солями и неметаллами:*



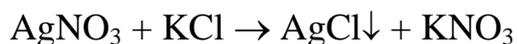
11. *Взаимодействие между солями и оксидами:*



12. *Взаимодействие между солями и кислотами:*



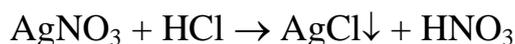
13. *Взаимодействие между растворимыми солями:*



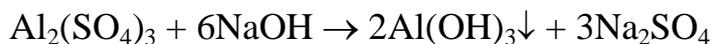
Химические свойства

Универсальных свойств, характерных для любой соли, не существует, т.к. соли при диссоциации (в отличие от кислот и оснований) не образуют одинаковых ионов, которые могли бы служить носителями общих свойств солей.

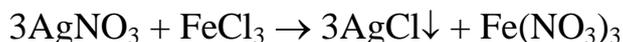
1. *Взаимодействие с кислотами:*



2. *Взаимодействие с основаниями (щелочами):*

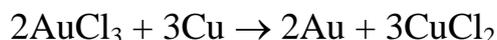


3. *Взаимодействие с другими солями:*



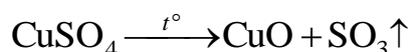
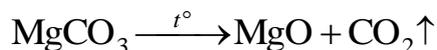
4. *Взаимодействие с металлами.*

В водном растворе соли малоактивный металл замещается более активным (то есть расположенным до него в электрохимическом ряду напряжений металлов), если оба металла в данных условиях не реагируют с водой:

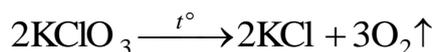


5. *Термическое разложение* солей может протекать как без изменения, так и с изменением степеней окисления элементов.

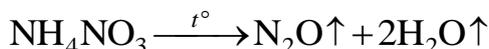
В первом случае продуктами разложения являются соответствующие кислотный и основной оксиды:



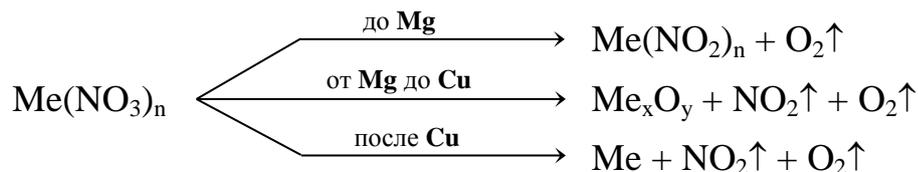
Во втором случае состав продуктов зависит от природы соли:



Характер разложения **нитратов** определяется природой катиона, входящего в состав соли. В частности, разложение нитрата аммония происходит по схеме:

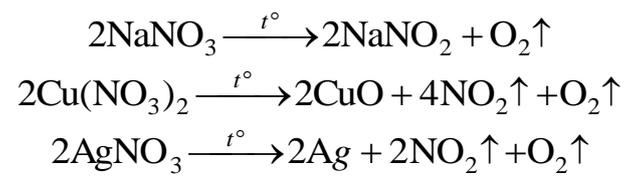


В зависимости от положения металла в ряду напряжений его нитрат может разлагаться до *нитрита*, *оксида* данного металла или самого *металла* в свободном состоянии^{*)}:



Например:

^{*)} Свободный металл образуется, если его оксид термически неустойчив.



Тема 3

Строение атома и периодический закон

1. Строение атома

- Понятие “атом”
- Состав атомного ядра. Химический элемент. Изотопы
- Электронная структура атомов
 - Атомная орбиталь и электронное облако
 - Квантовые числа
 - Заселенность атомных орбиталей. Основные квантовомеханические принципы и правила

2. Периодический закон и периодическая система химических элементов

- Формулировка периодического закона
- Структура и варианты периодической системы
- Электронные аналоги и физическая сущность периодического закона

3. Зависимость свойств химических элементов от положения в Периодической системе

- Основные характеристики химического элемента
- Закономерное изменение свойств элементов в периодах и подгруппах
- Аналогия свойств соседних химических элементов

1. Строение атома

Атом – наименьшая частица вещества, обладающая свойствами определенного химического элемента.

Атом является электронейтральной, химически неделимой частицей. Он состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами. Единичный положительный и отрицательный заряд, обозначаемый как “+” или “–”, по абсолютной величине равен заряду электрона e (элементарный заряд, $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

Состав ядер атомов. Химический элемент

Ядро атома состоит из протонов 1_1p и нейтронов 1_0n (нижний индекс означает относительную величину электрического заряда, а верхний – относительную величину массы). Размер ядер атомов имеет порядок 10^{-13} см, а самих атомов – 10^{-8} см. Относительная масса электрона пренебре-

жимо мала по сравнению с массой протона или нейтрона, поэтому практически вся масса атома сосредоточена в ядре.

Протоны и нейтроны рассматриваются как разные состояния одной и той же микрочастицы – нуклона. В атомном ядре происходит непрерывный обмен между нуклонами более легкими частицами (мезонами), а также превращение протонов в нейтроны и нейтронов в протоны. Эти процессы составляют основу так называемых ядерных сил, удерживающих нуклоны в атомном ядре.

Массу и нуклонный состав атома характеризуют с помощью индексов возле символа элемента, например, $^{12}_6\text{C}$. Это означает, что общее число нуклонов в ядре атома (*массовое число*) $A = 12$, число протонов (*зарядовое число*) $Z = 6$, а число нейтронов $N = A - Z = 6$.

Главной характеристикой химического элемента является величина заряда ядра атома, то есть число протонов в ядре. Поэтому *химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра*. Однако атомы одного и того же элемента могут содержать в ядре разное количество нейтронов, и тогда их атомная масса будет различна. Такие разновидности химического элемента называют *изотопами*. В природе подавляющее большинство элементов существует в виде устойчивых сочетаний нескольких изотопов. Это является главной причиной отклонения атомных масс от целочисленных значений.

Электронная структура атомов

Атом каждого элемента имеет электронную оболочку, которая содержит электроны в количестве, равном величине заряда ядра. Электроны удерживаются в атоме за счет их электромагнитного взаимодействия с ядром. Такое взаимодействие не может быть удовлетворительно описано в рамках классической механики, так как электроны и другие микрочастицы обладают не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Этим занимается специальный раздел физики, называемый *квантовой механикой*.

Согласно квантовой механике, *электроны локализируются с заданной вероятностью в некоторых микрообъемах вокруг ядра*. Эти микрообъемы называют *атомными орбиталями*^{*)}. Каждый атом содержит строго определенный набор атомных орбиталей, которые отличаются размером и формой ограничивающих их поверхностей. Атомная орбиталь определяет потенциальную энергию электрона – чем больше и сложнее форма облака, тем выше энергия и тем слабее связь электрона с ядром. Другими словами,

^{*)} Более точное значение термина “атомная орбиталь” в квантовой механике – одно-электронная волновая функция ψ , описывающая состояние электрона в атоме. Само название “орбиталь” подчеркивает ее принципиальное отличие от классической траектории движения (орбиты) в простейшей “планетарной” модели атома.

атомную орбиталь можно рассматривать как “запасник” потенциальной энергии, обладателем которой становится заселивший ее электрон. Орбиталь, заселенную электроном, часто называют *электронным облаком*^{**)}.

Квантовые числа

Главным свойством электрона в атоме является значение его потенциальной энергии. Согласно основным постулатам квантовой механики, энергия микрочастицы не может изменяться непрерывно, а принимает отдельные (*дискретные*) значения, т.е. *квантуется*. Кроме энергии, квантуются значения углового и магнитного моментов, что определяет энергию микрочастицы во внешнем электромагнитном поле.

Для характеристики электрона в атоме служат четыре *квантовых числа*, которые однозначно определяют его состояние: главное, орбитальное (или побочное), магнитное и спиновое. Первые три квантовых числа можно рассматривать как параметры атомной орбитали, которые становятся характеристикой каждого электрона, занимающего данную орбиталь.

Главное квантовое число (n) определяет основную часть энергии электрона в многоэлектронном атоме, или *энергетический уровень*. При увеличении n вместе с ростом энергии увеличивается область наиболее вероятного нахождения электрона, т.е. размер электронного облака.

Главное квантовое число теоретически может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ , но фактически оно ограничено энергетическим уровнем, на котором электрон обладает достаточной энергией, чтобы утратить связь с ядром и покинуть атом (*уровень ионизации*). Для заселенных орбиталей в реальных *невозбужденных* атомах^{*)} $n \leq 7$. Поэтому различают семь энергетических уровней, которым соответствуют определенные буквенные обозначения:

Значение n	1	2	3	4	5	6	7
Энергетический уровень	К	L	M	N	O	P	Q

Орбитальное квантовое число (l) определяет значение углового момента электрона в атоме. От величины l зависит симметрия атомной орбитали, т.е. форма электронного облака.

^{**)} Форма электронного облака определяется трехмерной поверхностью равных значений плотности вероятности (т.е. квадрата волновой функции ψ^2), в пределах которой сосредоточено 90% заряда электрона.

^{*)} Состояние атома с наименьшей возможной энергией называют *основным* или *невозбужденным*. Все остальные состояния являются возбужденными.

Орбитальное квантовое число может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$, но для заселенных орбиталей в невозбужденных атомах $l \leq 3$:

Значение l	0	1	2	3
Тип орбиталей	s	p	d	f

Электронные облака s -типа имеют сферическую форму, p -облака – форму симметричной “гантели”, d -облака – форму перекрещенных гантелей, f -облака – еще более сложную форму.

Сочетание конкретных значений n и l определяет *энергетический подуровень*, например, $2s$ или $2p$. Число подуровней на каждом энергетическом уровне равно его номеру, т.е. главному квантовому числу. Например, третий энергетический уровень расщепляется на три подуровня – $3s$, $3p$ и $3d$:

Энергетический уровень (n)	1	2	3	4
Возможные значения l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
Тип орбиталей	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
Энергетические подуровни	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p, 3d$	$4s, 4p, 4d, 4f$

В пределах одного уровня ниже всех по энергии располагаются s -подуровни, затем (если они имеются) следуют p -, d - и f -подуровни. Электроны, заселяющие эти подуровни, называют соответственно s -, p -, d - и f -электронами.

Магнитное квантовое число (m_l) – определяет значение орбитального магнитного момента электрона. Набор возможных значений m_l задает число атомных орбиталей с различной пространственной ориентацией в пределах данного энергетического подуровня (так называемое *вырождение*).

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Таким образом, общее число орбиталей на каждом подуровне равно $2l+1$. Следовательно, каждый подуровень в пределах данного уровня содержит на две орбитали больше предыдущего:

Значение l	0	1	2	3
Тип орбиталей	s	p	d	f

Возможные значения m_l	0	-1 0 1	-2 -1 0 1 2	-3 -2 -1 0 1 2 3
Число орбиталей	1 <input type="checkbox"/>	3 <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	5 <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	7 <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

Для s -орбиталей может существовать лишь одна пространственная ориентация, так как они обладают сферической симметрией. Для орбиталей остальных типов (p -, d -, f - и т.д.) возможны несколько различных ориентаций, энергия которых в отсутствие внешнего магнитного поля одинакова. Такие орбитали называют *вырожденными*.

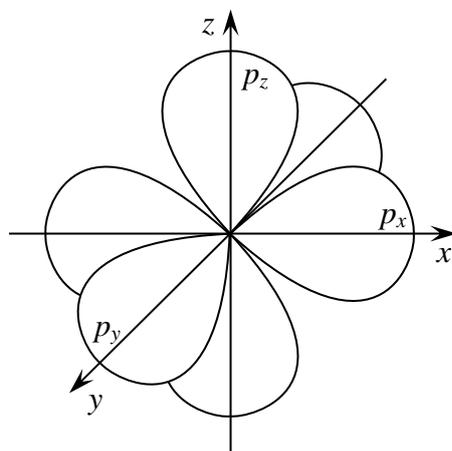
Таким образом, **размеры и форма электронных облаков определяются значениями главного и побочного квантовых чисел, а их ориентация в пространстве – магнитным квантовым числом.**

Сочетание конкретных значений трех квантовых чисел (n, l, m_l) однозначно характеризует данную атомную орбиталь. Например:

$n = 1, l = 0, m_l = 0$ – единственная орбиталь $1s$ -подуровня;

$n = 2, l = 1, m_l = -1$ – одна из трех орбиталей $2p$ -подуровня ($2p_y$).

Определенная ориентация орбитали в пространстве обозначается дополнительными индексами. В частности, электронные облака p -орбиталей взаимно перпендикулярны и их оси симметрии совпадают с координатными осями x, y, z . Соответственно, обозначения (*символы*) орбиталей p_x, p_y, p_z .



Взаимная ориентация орбиталей p -подуровня

Спиновое квантовое число (m_s) – определяет собственный момент импульса электрона (не связанный с движением в пространстве)^{*)} и явля-

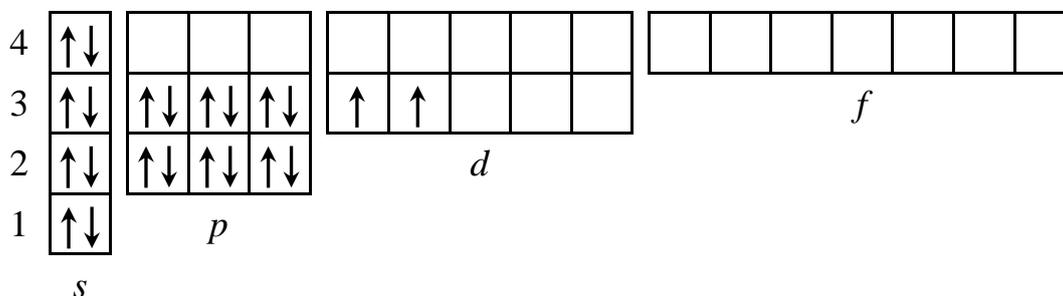
^{*)} Термин “спин” (*spin*) означает “вращение”. Он выражает лишь отдаленное подобие собственного момента импульса электрона и момента импульса макроскопического вращающегося тела. На самом деле это специфический векторный параметр микрочастицы, не имеющий аналогии в классической механике.

ется его атрибутом, *не зависящим от других квантовых чисел системы*. Оно принимает только два возможных значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Заселенность атомных орбиталей

Распределение электронов по атомным орбиталям энергетических подуровней называют *электронной конфигурацией* (или структурой) атома.

Для наглядного представления электронной конфигурации используют графические схемы в виде “квантовых ячеек”. При этом каждая атомная орбиталь изображается небольшим квадратом, а заселяющие ее электроны – стрелками вверх или вниз. Вот конфигурация атома титана в основном состоянии:



Данный вариант удобен тем, что каждому из четырех квантовых чисел поставлена в однозначное соответствие какая-либо часть схемы:

- каждый горизонтальный ряд ячеек соответствует определенному энергетическому уровню, т.е. значению числа n , которое указывают слева;
- каждый блок ячеек, относящихся к одному типу подуровней (обозначается буквой), отвечает определенному значению числа l ;
- каждый вертикальный ряд (столбец) соответствует определенному значению числа m_l (как правило, они не указываются, но на рис. 3 проставлены курсивом в ячейках);
- значениям спинового числа m_s соответствует направление стрелки в ячейке (стрелка вверх - $+1/2$, вниз - $-1/2$).

n	m_l															
4	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
3	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	$f(l=3)$						
2	0	-1	0	1	$d(l=2)$											
1	0	$p(l=1)$														
	$s(l=0)$															

Значения квантовых чисел для орбиталей

Компактная буквенно-цифровая запись электронной конфигурации атома называется **электронной формулой**. Составляется она путем перечисления заселенных энергетических подуровней с указанием общего количества электронов на каждом из них (верхним индексом). Например, приведенная конфигурация атома титана выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Электронная конфигурация атома в невозбужденном состоянии однозначно определяется величиной заряда его ядра. Поэтому, зная лишь порядковый номер химического элемента и соблюдая основные квантовомеханические правила (принципы), нетрудно вывести его электронную формулу.

Принцип Паули: в многоэлектронной системе не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Следствие: на одной орбитали могут размещаться максимум два электрона с антипараллельными спинами.

Действительно, электроны, заселяющие одну орбиталь, характеризуются одинаковым набором значений n , l , m_l (так как это параметры данной орбитали). Различаться может спиновое квантовое число, для которого возможны лишь два противоположных значения ($m_s = \pm 1/2$).

Принцип минимальной энергии: система наиболее устойчива, если обладает минимальной потенциальной энергией.

Этот принцип является общезначимым. Применительно к электронному строению атома он равносителен утверждению, что заселение электронами энергетических подуровней происходит в порядке возрастания их энергии.

Правила Клечковского:

1. Энергетические подуровни заполняются электронами в порядке увеличения суммы значений $n + l$.

2. При равной сумме $n+l$ подуровни заполняются в порядке увеличения значений n .

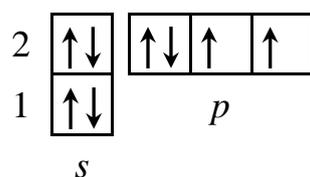
В соответствии с правилами Клечковского наблюдается следующая последовательность заселения подуровней:

Подуровень	1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s								
$n+l$	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2	4+1	5+0
Подуровень	4d < 5p < 6s < 5d ≈ 4f < 6p < 7s < 6d ≈ 5f								
$n+l$	4+2	5+1	6+0	5+2	4+3	6+1	7+0	6+2	5+3

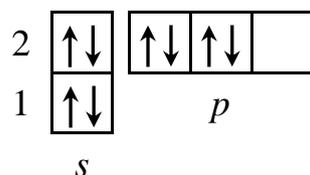
Правило Хунда: в устойчивом состоянии атома суммарный спин электронов на орбиталях одного энергетического подуровня максимален.

Данное правило определяет порядок заселения вырожденных подуровней (p, d, f): сначала на каждой орбитали размещается по одному электрону с $m_s = +1/2$ (суммарный спин возрастает), и лишь после этого добавляются парные электроны с $m_s = -1/2$ (суммарный спин уменьшается).

В частности, атом кислорода на $2p$ -подуровне содержит четыре электрона. Согласно правилу Хунда, в каждую ячейку $2p$ -подуровня следует поместить по одной стрелке вверх, а затем добавить в первую ячейку стрелку вниз:



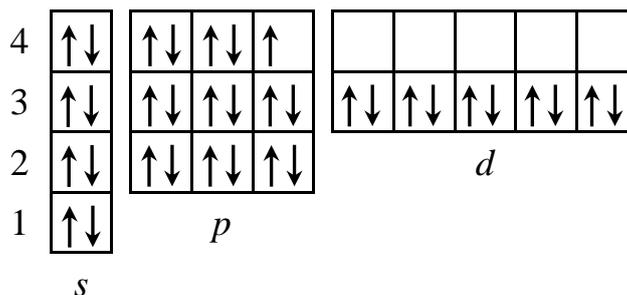
В результате суммарное значение спинового числа $2p$ -электронов составит $+1$. Другие варианты распределения электронов противоречат правилу Хунда – например, такой (суммарный спин равен 0):



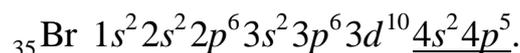
Электрон, который в атоме распределяется последним, называют *формирующим*, а сам химический элемент относят к электронному семейству по типу подуровня, на котором разместился последний электрон. По этому признаку различают s -, p -, d - и f -семейства химических элементов.

Электроны, способные участвовать в образовании химических связей, являются **валентными**. К валентным относят все электроны внешнего энергетического уровня, а также электроны недостроенного предшествующего (*предвнешнего*) *d*-подуровня.

В качестве примера рассмотрим составление электронной формулы для атома брома ${}_{35}\text{Br}$. Для этого необходимо распределить 35 электронов по энергетическим подуровням в соответствии с правилами Клечковского и Хунда. В итоге получим электронную конфигурацию:



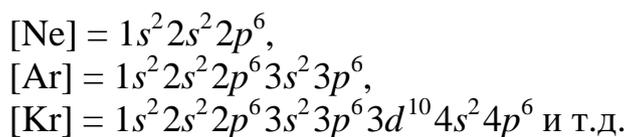
Следовательно, электронная формула атома брома:



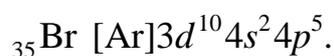
Бром является *p*-элементом, так как последний электрон размещается на *4p*-подуровне. Атом брома имеет семь валентных электронов – два на *4s*- и пять – на *4p*-подуровне.

Свойства химического элемента, главным образом, определяются электронным строением валентных подуровней. Влияние завершенных внутренних подуровней значительно меньше, причем их структура (исключая предвнешний *d*-подуровень) соответствует атому инертного газа, предшествующего данному элементу. Для всех инертных газов (кроме гелия) внешний энергетический уровень имеет конфигурацию $ns^2 np^6$, где *n* – номер периода, который замыкает данный инертный газ.

Полная электронная конфигурация инертного газа принимается за **базовую** для элементов следующего периода, что позволяет записывать их электронные формулы в сокращенном виде. При этом часть формулы, соответствующая конфигурации инертного газа, заменяется его символом в квадратных скобках, например:



Таким образом, *краткая* электронная формула атома брома имеет вид:



2. Периодический закон и периодическая система химических элементов

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. и первоначально связывал свойства химических элементов с величиной их атомной массы. Последующие исследования и открытия в области строения атома показали, что эта зависимость – косвенная, а фундаментальным признаком химического элемента является заряд атомного ядра.

Современная формулировка периодического закона:

Свойства химических элементов, а также строение и свойства веществ, образуемых ими, находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер атомов.

Структура и варианты периодической системы

Наглядным представлением периодического закона является периодическая система (ПС) химических элементов. Она представляет собой таблицу, в которой содержатся все известные химические элементы, расположенные в порядке возрастания заряда атомного ядра. Основными структурными единицами периодической системы являются *период*, *группа* и *подгруппа*.

***Период* – это горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке увеличения заряда ядра, начинающийся элементом с единственным валентным электроном и заканчивающийся элементом с восьмиэлектронной (завершенной) конфигурацией внешнего энергетического уровня.**

Все элементы с одним валентным электроном (за исключением водорода) являются щелочными металлами, а все инертные газы (за исключением гелия) – элементами с восемью электронами на внешнем уровне. Поэтому иногда встречается такое определение:

***Период* – горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке увеличения заряда ядра, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным газом.**

Номер периода совпадает с номером внешнего энергетического уровня, заполнение которого электронами начинается у элементов данного периода^{*)}. Различают *короткие* (I-III) и *длинные* (IV-VII) периоды. Наиболее коротким является первый, содержащий только два *s*-элемента – водород и гелий. Второй и третий период содержат по восемь элементов (два *s*- и шесть *p*-элементов), четвертый и пятый – по восемнадцать (два *s*-,

^{*)} Имеется в виду основное (невозбужденное) состояние атома.

шесть p - и десять d -элементов), шестой – тридцать два (два s -, шесть p -, десять d - и четырнадцать f -элементов), седьмой период пока не завершен.

Известно много вариантов ПС, но достаточно широко распространены лишь три – *короткопериодный*, *длиннопериодный* и *полудлинный*, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Короткопериодный (или *короткий*) – это наиболее ранний вариант, впервые был разработан и предложен Д. И. Менделеевым. Он является наиболее компактным и удобным для использования, однако эта компактность достигается за счет дробления длинных периодов (путем искусственного деления их на *ряды* и обособления f -элементов).

Длиннопериодный (или *длинный*) вариант ПС разрабатывался Менделеевым, доработан А. Вернером – отличается полноразмерным представлением всех периодов. Этот вариант наиболее корректно выражает суть периодического закона, но менее нагляден и удобен, чем короткопериодный.

Полудлинный вариант ПС является компромиссным, так как в составе длинных периодов явно представлены s -, p - и d -элементы, но f -элементы вынесены за пределы основной системы (как в короткопериодном варианте).

Группа – это вертикальный ряд (столбец) периодической системы, объединяющий элементы разных периодов с одинаковым числом валентных электронов.

Номер группы совпадает с числом валентных электронов и максимальной положительной степенью окисления элементов, но в ряде случаев это правило не соблюдается. Понятие “группа” не является строгим, так как *отражает специфическую структуру короткопериодного варианта ПС*. Группы содержат элементы разных горизонтальных рядов, образующих самостоятельные *подгруппы*. В то же время между элементами разных подгрупп одной группы часто проявляется некоторое химическое сходство (групповая аналогия).

Подгруппа – это вертикальный ряд (столбец) периодической системы, объединяющий элементы разных периодов с одинаковой конфигурацией валентных подуровней.

Электронные аналоги и физическая сущность периодического закона

Элементы каждой подгруппы являются электронными аналогами, то есть содержат одинаковое число электронов на одноименных валентных подуровнях. Поэтому химические свойства элементов одной подгруппы весьма близки. Различают *главные* и *побочные* подгруппы.

Главные подгруппы содержат только *s*- и *p*-элементы и обозначаются буквой “А” или “а”, например:

IA – главная подгруппа I группы,
IVA – главная подгруппа IV группы.

Побочные подгруппы содержат только *d*-элементы и обозначаются буквой “В” или “в”, например:

IVB – побочная подгруппа IV группы,
VIb – побочная подгруппа VI группы.

В частности, все элементы VII группы ПС имеют по 7 валентных электронов, но конфигурация их электронных оболочек принципиально разная. Главную подгруппу (VIIA) составляют элементы со структурой валентных подуровней ns^2np^5 , то есть все валентные электроны располагаются на внешнем энергетическом уровне, и для завершения конфигурации не хватает одного электрона. Поэтому элементы VIIA подгруппы являются типичными неметаллами. Побочную подгруппу (VIIB) образуют элементы с конфигурацией $(n-1)d^5ns^2$, то есть на внешнем энергетическом уровне содержится лишь два электрона, предвнешний *d*-подуровень заполнен наполовину, и для завершения конфигурации не хватает одиннадцати электронов. Поэтому элементы VIIB подгруппы являются металлами с характерными для *d*-элементов свойствами^{*)}.

В результате действия правил Клечковского элементы каждого электронного семейства располагаются на определенных (предсказуемых) местах в ПС. Так, *s*-элементы (конфигурация валентных подуровней ns^{1-2}) занимают первые два места в каждом периоде, к ним относятся элементы IA и IIA подгрупп, а также водород и гелий^{**)}. Элементы *p*-семейства (конфигурация ns^2np^{1-6}) располагаются в подгруппах IIIA-VIIA. Число валентных электронов для *s*- и *p*-элементов совпадает с номером группы, в которой находится элемент. Элементы *d*-семейства (конфигурация $(n-1)d^{1-10}ns^2$) составляют побочные подгруппы всех групп, начиная с III-VIII и заканчивая I-II. Формирующий электрон у *d*-элементов распределяется на предвнешний $(n-1)d$ -подуровень, общее число валентных электронов равно номеру группы (за исключением VIIB, IVb и IVB подгрупп).

Элементы *f*-семейства вынесены в две отдельные строки внизу таблицы (в коротком и полудлинном варианте ПС) или образуют “вставные”

^{*)} Для *d*-металлов характерно проявление переменных степеней окисления, образование амфотерных соединений и склонность к комплексообразованию.

^{**)} Водород иногда включают в VIIA подгруппу, подчеркивая химическое сходство с галогенами. Гелий традиционно относится к VIIA подгруппе, т.е. к семейству инертных газов, хотя его электронная конфигурация формально соответствует IIA подгруппе.

секции VI и VII периодов (в длиннопериодном варианте ПС). *f*-элементы VI периода имеют общее название **лантаноиды** (т.е. *подобные лантану*) и занимают четырнадцать мест между $_{57}\text{La}$ и $_{72}\text{Hf}$. Аналогично образовано название *f*-элементов VII периода – **актиноиды** (т.е. *подобные актинию*), которые располагаются между $_{89}\text{Ac}$ и $_{104}\text{Rf}$. Валентные подуровни лантаноидов и актиноидов имеют конфигурацию $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^0 ns^2$ ***).

Связь между электронной конфигурацией элементов и их положением в ПС выражает **физическую сущность периодического закона**:

При последовательном увеличении величины заряда ядра атома и заполнении его электронной оболочки периодически повторяются структуры валентных подуровней.

Количество и конфигурация валентных электронов определяют химическое поведение элемента, поэтому периодическое возобновление структуры валентных подуровней приводит к периодическому повторению химических свойств элементов. Например, типичные свойства галогена фтора повторяются через 8 элементов у хлора, затем через 18 – у брома и еще через 18 – у иода.

3. Зависимость свойств химических элементов от положения в периодической системе

Наиболее важными характеристиками химических элементов являются металличность и неметалличность, а также кислотно-основные свойства высших оксидов и гидроксидов.

Металличность (*металлические свойства*) – способность элемента в ходе химических реакций отдавать электроны, образуя положительно заряженные ионы.

Неметалличность (*неметаллические свойства*) – способность элемента в ходе реакций принимать электроны, образуя отрицательно заряженные ионы.

Говоря о металлических свойствах элемента, чаще всего подразумевают его склонность в форме простого вещества выступать в роли восстановителя в химических реакциях. С другой стороны, неметаллические свойства понимают как склонность простых веществ реагировать в качестве окислителя.

Металличность и неметалличность тесно связаны с такими характеристиками индивидуальных атомов, как *энергия ионизации*, *сродство к*

***) Реальная конфигурация для основного состояния атомов *f*-элементов не всегда отвечает общей формуле из-за близости энергий $(n-1)d$ и $(n-2)f$ -подуровней. Иногда наблюдается “проскок” формирующих электронов на *d*-подуровень.

электрону и электроотрицательность. Эти свойства проявляют ярко выраженную периодическую зависимость от заряда ядра атома.

Энергия (или потенциал) ионизации (J) – это энергия, которую необходимо затратить для удаления (отрыва) одного электрона от атома.

Энергия ионизации всегда является положительной величиной. Последовательному удалению электронов соответствуют значения потенциалов ионизации первого (J_1), второго (J_2) и т.д. порядка. При этом $J_1 > J_2 > J_3 \dots$, то есть отрыв каждого последующего электрона требует значительно большей энергии. Величина первого потенциала ионизации в наибольшей степени характеризует химические свойства элемента.

Энергия ионизации в периодах слева направо возрастает, а в подгруппах сверху вниз уменьшается.

Изменение энергии ионизации в периодах немонотонное, так как электронные оболочки с завершённым валентным s -подуровнем, а также наполовину заполненными p - или d -подуровнями обладают повышенной устойчивостью. В частности, во втором периоде величина J_1 для бериллия ($2s^2$) выше, чем для следующего за ним бора ($2s^2 2p^1$), а для азота ($2s^2 2p^3$) – выше, чем для кислорода ($2s^2 2p^4$).

Сродство к электрону (ϵ) – это энергия, которая выделяется в результате присоединения одного электрона к нейтральному атому.

В отличие от энергии ионизации, сродство к электрону может принимать не только положительные, но и отрицательные значения. В последнем случае образование отрицательно заряженного иона энергетически невыгодно – в частности, для благородных газов и элементов ПА подгруппы.

Сродство к электрону в периодах слева направо возрастает, а в подгруппах сверху вниз уменьшается.

Для многих элементов эта величина еще не измерена экспериментально. В периодах наблюдается немонотонность изменения сродства к электрону, вызванная теми же причинами, что и в случае энергии ионизации.

Электроотрицательность (χ) – количественная характеристика способности атомов в молекулах и кристаллах оттягивать на себя электронную плотность связывающих электронных пар.

В отличие от энергии ионизации и сродства к электрону электроотрицательность (χ) характеризует атом не в свободном состоянии, а в составе химического соединения. Однозначного численного выражения χ не существует, так как эта величина определяется не только свойствами

конкретного атома, но и характером химической связи, а также природой всех элементов, образующих данную молекулу. Известны различные методы оценки ЭО, дающие сходные, но не обязательно совпадающие результаты.

Представление об ЭО введено Л. Полингом, который также предложил способ ее вычисления на основании данных по энергии образования химических связей. Так можно определить лишь разность ЭО для двух элементов, а конкретные значения ЭО зависят от выбора эталона. Найденные таким методом величины называют *относительной электроотрицательностью (ОЭО) по шкале Полинга*, они выражаются в безразмерных единицах от 0.7 у франция (Fr) до 4.0 у фтора (F)^{*)}.

Согласно Р. Малликену, ЭО прямо пропорциональна сумме энергии ионизации и сродства к электрону атома в данном валентном состоянии, а в простейшем случае (для нейтрального атома) равна полусумме этих величин

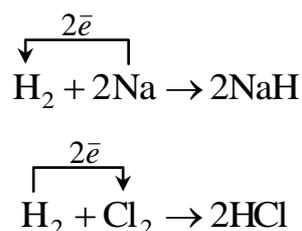
$$\chi_M = \frac{J_1 + \varepsilon}{2}.$$

Метод Малликена дает *абсолютные* значения ЭО, но из соображений удобства их преобразуют в относительные по шкале Полинга.

Электроотрицательность элементов в периодах слева направо возрастает и достигает максимальных значений у элементов главной подгруппы седьмой группы. В подгруппах электроотрицательность элементов сверху вниз уменьшается.

Причиной проявления элементами свойства электроотрицательности является то, что атомы в результате потери или присоединения определенного числа электронов получают более устойчивую электронную структуру внешнего энергетического уровня. Часто такими структурами служат электронные конфигурации предшествующего или последующего инертного газа. Инертные газы имеют завершенные внешние энергетические уровни, поэтому они не обладают свойством электроотрицательности.

Элементы по своей природе двойственны и деление их на металлы и неметаллы условно. Например, водород при взаимодействии со щелочными металлами ведет себя как окислитель, а с неметаллами – как восстановитель:



^{*)} При выборе фтора в качестве эталона ему приписывают значение ОЭО = 4.0.

Поэтому металлами называют химические элементы, у которых преобладают характерные металлические свойства, а элементы с более выраженными неметаллическими свойствами считают неметаллами.

	Металлы	Неметаллы
Тип химической связи в простых веществах	Металлическая связь в твердом и жидком состоянии	Ковалентная неполярная связь в твердом, жидком и газообразном состоянии
Физические свойства в твердом состоянии	Металлический блеск, пластичность, высокая электро- и теплопроводность	Различная окраска, хрупкость, низкая электро- и теплопроводность
Простые вещества	В химических реакциях выступают в качестве восстановителей	В химических реакциях склонны выступать в качестве окислителей
Оксиды	Низшие оксиды проявляют основные свойства	Оксиды обладают кислотными свойствами
Гидроксиды	Низшие гидроксиды являются основаниями	Гидроксиды являются кислотами
Ионные формы	В растворах солей существуют в виде простых катионов (Na^+ , Zn^{2+} , Al^{3+})	В растворах солей образуют простые или сложные анионы (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

Условной границей между металлами и неметаллами служит величина ОЭО, равная 2.0. В случае, когда ОЭО элемента меньше двух, его относят к металлам, а когда больше – к неметаллам. Если в ПС мысленно провести диагональ от бора (В) к астату (At), то выше и правее от нее в главных подгруппах окажутся все неметаллы, а ниже и левее – металлы. Эту воображаемую линию иногда называют *главной диагональю* ПС.

Атомный радиус – это условный размер атома в молекуле или кристалле.

Электронная оболочка атома представляет собой диффузное облако заряда, не имеющее четких границ, и поэтому атому нельзя приписать строго определенный размер. Атомными радиусами обычно называют кажущиеся величины, вычисленные из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах или кристаллах (*эффективные радиусы*). Величина эффективного радиуса для одного и того же элемента существенно зависит от преобладающего типа связи в веществе (*ионный радиус, ковалентный, металлический*). Реальным размерам индивидуальных

атомов или ионов более точно соответствуют так называемые *орбитальные радиусы* ^{*)}, вычисляемые квантовохимическими методами.

Атомные радиусы в периодах слева направо уменьшаются, а в главных подгруппах сверху вниз возрастают.

Уменьшение атомных радиусов в периодах связано с усилением электростатического взаимодействия атомного ядра с электронной оболочкой в результате роста заряда ядра и одновременного увеличения числа электронов. Увеличение атомных радиусов в подгруппах сверху вниз объясняется тем, что в каждом следующем периоде происходит застройка электронами нового энергетического уровня.

Проявлению металлических свойств элементов способствует:

- Малое число периферийных электронов (обычно 1-2, реже 3). В химических соединениях атомы таких элементов имеют степень окисления +1, +2, +3.
- Увеличение атомного радиуса и количества заселенных энергетических уровней. Это приводит к экранированию внутренними слоями валентных электронов и ослаблению их электростатического притяжения к ядру атома.

Проявлению неметаллических свойств элементов способствует:

- Большое число электронов на внешнем энергетическом уровне (4-7).
- Уменьшение атомного радиуса и малое число заселенных энергетических уровней. Это приводит к усилению электростатического притяжения между атомным ядром и валентными электронами.

Характер изменения энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и атомных радиусов свидетельствует о том, что:

В периодах слева направо металлические свойства элементов ослабляются, а неметаллические нарастают.

В группах сверху вниз ослабляются неметаллические свойства, а усиливаются металлические.

Таким образом, каждый новый период начинается с типичного металла, а заканчивается инертным газом.

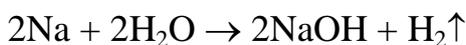
Элементы малых периодов (второго и третьего) Менделеев назвал ***типическими***, так как они проявляют свойства, в той или иной мере повторяющиеся у элементов больших периодов. Дадим краткую характеристику элементам третьего периода, а также их высшим оксидам и гидроксидам.

^{*)} Орбитальный радиус – это расстояние от ядра атома до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности.

Натрий (Na) – мягкий, серебристо-белый металл. Проводник.

Na₂O – оксид натрия, типичный основной оксид.

Металлический натрий и оксид натрия непосредственно взаимодействуют с водой с образованием гидроксида:

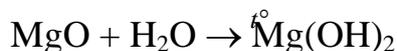
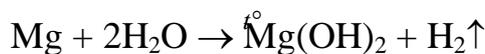


Гидроксид натрия NaOH – сильное, хорошо растворимое основание (щелочь).

Магний (Mg) – серебристо-белый металл. Проводник.

MgO – оксид магния, основной оксид.

Магний и его оксид трудно вступают во взаимодействие с водой:



Гидроксид магния Mg(OH)₂ – малорастворимое основание средней силы.

Алюминий (Al) – серебристо-белый металл. Проводник. На воздухе покрыт плотной, сплошной оксидной пленкой, защищающей его от дальнейшего окисления.

Оксид алюминия Al₂O₃ не взаимодействует с водой и проявляет амфотерные свойства.

Гидроксид алюминия Al(OH)₃ почти нерастворим в воде, является амфотерным гидроксидом (проявляет свойства слабого основания и слабой кислоты).

Кремний (Si) в кристаллическом состоянии – серое вещество со слабым металлическим блеском. Полупроводник.

Высший оксид SiO₂ является кислотным оксидом, но с водой не взаимодействует.

Гидроксидом является слабая, практически нерастворимая в воде метакремниевая кислота H₂SiO₃.

Фосфор (P) образует несколько простых веществ (аллотропных модификаций). Белый и красный фосфор проявляют диэлектрические свойства, а черный – полупроводниковые.

Высший оксид P₂O₅ является кислотным оксидом. Он взаимодействует с водой, образуя несколько гидроксидов (кислот), различающихся степенью гидратации:



Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – наиболее гидратированная форма оксида P_2O_5 , является кислотой средней силы.

Сера (S) в свободном состоянии также имеет несколько аллотропных модификаций, все они являются твердыми диэлектриками желтого цвета.

Высший оксид SO_3 является кислотным оксидом. Легко взаимодействует с водой, образуя сильную серную кислоту



Хлор (Cl) в свободном состоянии представляет собой зеленоватый газ с двухатомными молекулами Cl_2 .

Высший оксид Cl_2O_7 является кислотным оксидом. С водой образует самую сильную неорганическую оксикислоту – хлорную



На примере элементов третьего периода хорошо видно, что в периодах слева направо основные свойства гидроксидов ослабевают, через амфотерные переходят в кислотные, которые далее усиливаются:

щелочь → амфотерный гидроксид → кислота

<i>усиление основных свойств</i>			<i>усиление кислотных свойств</i>			
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
растворимое сильное основание	малорастворимое основание	амфотерный гидроксид	нерастворимая слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	очень сильная кислота

В подгруппах с увеличением порядкового номера элементов ослабевают кислотные свойства гидроксидов и усиливаются их основные свойства. Так, в VIIA подгруппе сверху вниз уменьшается сила оксикислот



В IIA подгруппе в том же направлении возрастает сила оснований

усиление основных свойств				
$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
амфотерный гидроксид	малорастворимое основание	малорастворимое сильное основание	малорастворимое сильное основание	растворимое сильное основание

В ряду оксидов и гидроксидов одного и того же элемента по мере повышения степени окисления также наблюдается постепенное ослабление основных и усиление кислотных свойств:

усиление основных свойств			усиление кислотных свойств		
+2	+3	+4	+4	+6	+7
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4 \equiv \text{H}_2\text{MnO}_3$	H_2MnO_4	HMnO_4	

Аналогия свойств соседних химических элементов

Кроме закономерного изменения свойств элементов в периодах и подгруппах, в ПС наблюдается так называемая *горизонтальная, вертикальная и диагональная аналогия*.

Горизонтальная аналогия заключается в том, что соседние элементы одного периода в состояниях с одинаковой степенью окисления образуют сходные по составу и свойствам соединения. Это явление выражено в рядах *d*- и *f*-элементов, особенно в триадах элементов VIII В подгруппы (Fe – Co – Ni, Ru – Rh – Pd, Os – Ir – Pt) и в семействе лантаноидов.

Вертикальная аналогия понимается как сходство химических свойств элементов, находящихся в одной группе (*групповая аналогия*) или подгруппе (*типовая аналогия*). Наиболее характерна типовая аналогия для элементов

побочных подгрупп. Групповая аналогия проявляется, как правило, для высших степеней окисления элементов.

Диагональная аналогия – это сходство химических свойств элементов в диагональном направлении слева-сверху/вправо-вниз. Диагональная аналогия обусловлена близостью поляризационных характеристик элементов (энергия ионизации, сродство к электрону, ОЭО) и наиболее отчетливо прослеживается в кислотно-основных свойствах высших оксидов и гидроксидов.

Основываясь на факте монотонного изменения свойств элементов в периодах и группах ПС, можно сформулировать следующее правило:

Каждый элемент в Периодической системе обладает свойствами, промежуточными между свойствами окружающих его элементов.

Д. И. Менделеев, используя эту закономерность созданной им системы, вычислил атомные массы и описал свойства трех еще не открытых к

тому времени элементов (Sc, Ga, Ge). Кроме того, исправил значения атомных масс девяти элементов (Be, In, U и др.), а также фактически предсказал существование еще нескольких элементов, оставив для них свободные места в ПС.

Тема 4

Химическая связь

1. Химическая связь и ее основные характеристики

2. Типы химической связи

- Ковалентная связь
 - Общая характеристика и особенности ковалентной связи
 - Механизмы образования ковалентной связи
 - Геометрическая форма молекул
 - Гибридизация атомных орбиталей
 - Полярность ковалентной связи и полярность молекул
- Ионная связь
- Металлическая связь
- Межмолекулярные взаимодействия
- Водородная связь

1. Химическая связь и ее основные характеристики

Химическая связь – это взаимодействие между атомами и ионами, удерживающее их в молекулах и кристаллах.

Такое взаимодействие имеет электрическую природу, так как оно осуществляется между электрически заряженными частицами: электронами, ядрами атомов, ионами. Различают три основных типа химической связи: *ковалентная, ионная и металлическая*. Кроме того, в молекулах и между молекулами может возникать дополнительное слабое взаимодействие – водородная связь, а также силы Ван-дер-Ваальса.

Атомы в результате потери, присоединения и обобществления валентных электронов могут получить *устойчивую восьмиэлектронную внешнюю оболочку*. Проявление у атомов этой тенденции называется **правилом октета**. Это правило часто действует при осуществлении ионной и ковалентной связи.

Химическую связь характеризуют ее энергия и длина.

Количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи, называется энергией химической связи ($E_{\text{на}}$).

Очевидно, что такую же энергию надо затратить для разрыва химической связи. Измеряется она в кДж/моль.

Атом, образующий химические связи с несколькими другими атомами, называют *центральным*. Если центральный атом связан с несколькими одинаковыми атомами, все эти связи являются равноценными. Например, в молекуле H_2S атом серы является центральным и его $E_{\text{на}}$ с каждым из атомов водорода составляет 380 кДж/моль.

Длина химической связи ($l_{\text{н\grave{a}}}$) – это расстояние между ядрами атомов, образующих данную связь.

Обычно длину связи выражают в нанометрах (нм). Она зависит от протяженности внешних электронных оболочек атомов и степени их перекрывания. Меньшая длина связи соответствует большей энергии. Так, из всех галогенводородов самой устойчивой молекулой является HF, так как атом фтора имеет наименьший из всех галогенов радиус.

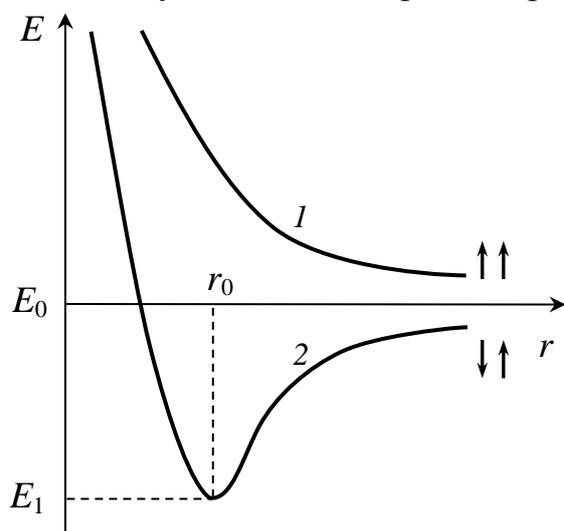
2. Типы химической связи

Ковалентная связь

Ковалентная связь – это химическая связь, которая осуществляется за счет образования общих электронных пар между соседними атомами.

Общая пара электронов возникает в результате перекрывания (взаимопроникновения) валентных атомных орбиталей двух атомов. В результате между атомами появляется область повышенной электронной плотности. Максимальное количество образуемых данным атомом общих электронных пар ограничено числом его валентных орбиталей. Это свойство ковалентной связи называют **насыщаемостью**. Другое важное свойство – **направленность** ковалентной связи, которая проявляется как относительное постоянство взаимного расположения разных связей одного атома в пространстве.

Ответственность общей пары электронов за осуществление химической связи впервые была обоснована квантовомеханическими расчетами молекулы водорода, проведенными в 1927 г. немецкими физиками В. Гейтлером и Ф. Лондоном. Рассчитанные ими энергия и длина химической связи в молекуле водорода отличались от экспериментальных величин не более чем на 10 %. Принципиальные результаты их расчетов могут быть представлены графиком зависимости потенциальной энергии (E) системы из двух атомов водорода от расстояния (r) между их ядрами:



Потенциальная энергия системы из двух атомов водорода:

1 – электроны с параллельными спинами;

2 – электроны с антипараллельными спинами

Расчеты показали, что сближение двух атомов водорода с одинаковыми значениями спинов их электронов (1), сопровождается непрерывным возрастанием потенциальной энергии системы. Следовательно, такие атомы водорода не связываются в молекулу. Им энергетически выгоднее существовать в изолированном состоянии.

При сближении же атомов водорода, электроны которых имеют противоположные значения спинов (2), потенциальная энергия системы понижается и при определенном расстоянии между ядрами атомов (r_0) достигает минимального значения (E_1). При дальнейшем сближении атомов потенциальная энергия системы резко возрастает. Следовательно, между такими атомами водорода возникает химическая связь, характеризующаяся $l_{\text{на}} = r_0$ и $E_{\text{на}} = E_0 - E_1$, то есть им энергетически выгоднее существовать в виде молекулы H_2 .

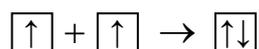
Валентность – это число общих электронных пар, образованных данным атомом в молекуле^{*)}.

Если атомы в молекуле связаны одной общей электронной парой, то такую ковалентную связь называют *простой* или *ординарной* (фр. *ordinaire* – обыкновенный, простой). Если общих электронных пар две или три, то говорят о *кратной* связи – *двойной* или *тройной*, соответственно.

Механизмы образования ковалентной связи

Общая пара электронов у соседних в соединении атомов может образовываться двумя принципиально разными способами:

1. В результате перекрывания одноэлектронных валентных орбиталей со стороны каждого из атомов. Такой механизм образования ковалентной связи называется **обменным**:



2. В результате перекрывания свободной валентной орбитали одного атома (или иона) с двухэлектронной валентной орбиталью другого. Такой механизм образования ковалентной связи называется **донорно-акцепторным**:

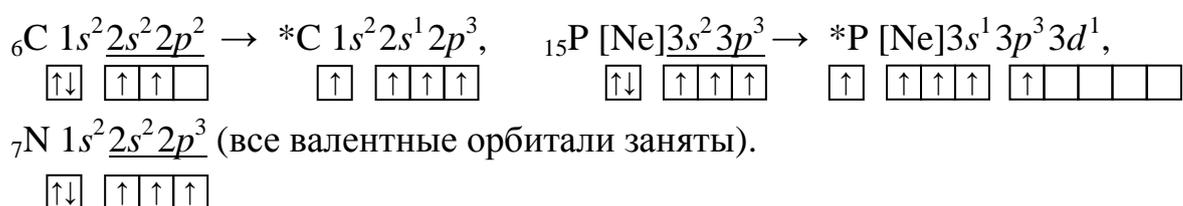


Очевидно, что при образовании связи по обменному механизму валентность атома определяется числом его неспаренных валентных электронов. Следует учитывать, что при образовании химического соединения

^{*)} Понятие “валентность” было введено в 1852 г. английским химиком Э. Франклендом как способность атома соединяться с определенным числом других атомов.

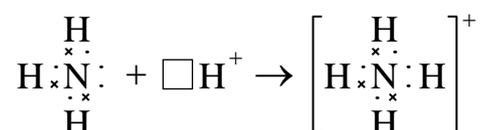
атомы способны переходить в возбужденное состояние. Этот переход сопровождается распариванием валентных электронов в пределах данного энергетического уровня до *d*-подуровня включительно. Поэтому максимальная валентность обычно равна общему числу валентных электронов и совпадает с номером группы периодической системы, в которой располагается данный элемент. В то же время переход электронов на вышестоящий энергетический уровень невыгоден, поэтому при отсутствии свободных орбиталей на внешнем энергетическом уровне максимальная валентность оказывается меньше числа валентных электронов.

Например, для атомов углерода и фосфора характерны состояния, когда все валентные электроны неспарены, а для атома азота – нехарактерны, так как он не имеет свободных орбиталей на внешнем энергетическом уровне:



Поэтому максимальная валентность по обменному механизму для углерода равна IV, азота – III и фосфора – V.

Классическим примером возникновения ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму является реакция присоединения протона к молекуле аммиака с образованием катиона аммония:



Здесь точками обозначены валентные электроны, принадлежавшие атому азота $\text{N}(1s^2 \underline{2s^2 2p^3})$, а крестиками – принадлежавшие атомам водорода $\text{H}(1s^1)$. Из пяти валентных электронов атома азота три неспаренных образуют ковалентные связи *по обменному механизму* с тремя атомами водорода. В результате перекрывания двухэлектронной орбитали ($2s^2$) атома азота со свободной орбиталью протона ($1s^0$) образуется еще одна ковалентная связь *по донорно-акцепторному механизму*. Таким образом, валентность азота в ионе NH_4^+ равна четырем. По прочности все четыре связи в катионе аммония равноценны, различаются они только способом образования.

Не следует путать понятия *валентность* и *степень окисления*.

Валентность не имеет знака. Степень окисления характеризуется положительными и отрицательными значениями. Нередко численно валентность и степень окисления не совпадают, например, в том же ионе аммония валентность азота равна IV, а его степень окисления – минус 3.

Часто по химической формуле соединения легко определить степень окисления элемента, но не валентность. О валентности можно говорить, если известна электронная структура молекулы, которая устанавливается по величинам длины и энергии химической связи. Например, в оксиде углерода (II) степень окисления углерода +2, а валентность равна III, так как атомы углерода и кислорода связаны тремя общими электронными парами, две из которых образованы по обменному, а одна – по донорно-акцепторному механизму:



Геометрическая форма молекул

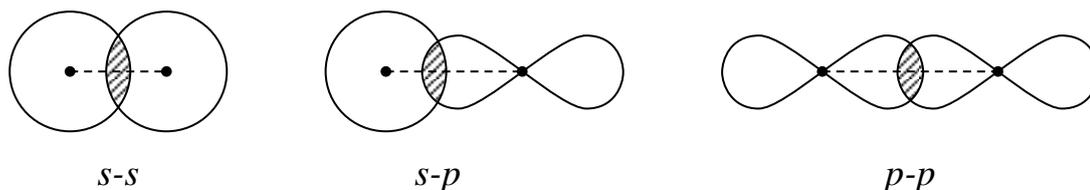
Молекулы, состоящие из трех и более атомов, имеют строго определенную **геометрическую форму**. Например:

- *линейную* – все атомы располагаются на прямой линии (BeF_2 , CO_2);
- *угловую* – центральный атом соединен с двумя другими атомами под углом меньше 180° (H_2S , H_2O);
- *правильного треугольника* (BF_3);
- *тетраэдра* (CH_4);
- *тригональной бипирамиды* (PCl_5) и др.

Геометрическая форма молекулы является следствием свойства направленности ковалентной связи.

Сигма-связь (σ -связь) – это ковалентная связь, образующаяся в результате максимального перекрытия атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра атомов.

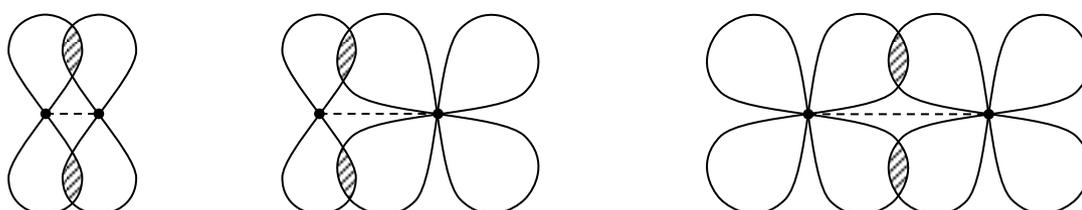
Например, при взаимодействии атомов с валентными s - и p -электронами возможно образование s - s , s - p и p - p σ -связей:



Для σ -связи ось, соединяющая ядра атомов, является осью симметрии (то есть область перекрытия обладает цилиндрической симметрией). Между двумя поливалентными атомами, в силу определенной взаимной пространственной ориентации p -орбиталей (их оси симметрии взаимно перпендикулярны), может быть образована только одна σ -связь. Однако нередко в молекулах наблюдаются связи с другим типом перекрытия орбиталей, которые обеспечивают дополнительное взаимодействие атомов. При этом направленность ковалентной связи определяет именно σ -связь.

Пи-связь (π -связь) – это ковалентная связь, образующаяся в результате двукратного перекрытия атомных орбиталей по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов.

Такое перекрытие возможно для p - или d -орбиталей. Взаимодействующие орбитали располагаются в *одной плоскости*, которая является плоскостью симметрии π -связи:

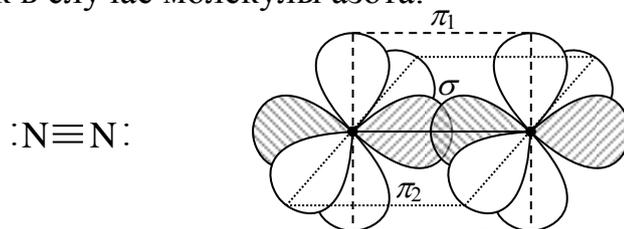


p-p

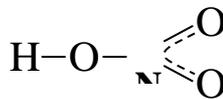
p-d

d-d

При образовании π -связи степень перекрывания p -орбиталей меньше, чем в случае σ -связи. Поэтому ординарные связи всегда являются σ -связями. Кратные связи представляют собой сочетание σ -связи с одной или двумя π -связями, как в случае молекулы азота:



Кроме того, в отличие от σ -связи, которая является *локализованной* (соединяет только два соседних атома), π -связь принадлежит всей молекуле и может “обслуживать” более двух атомов. В этом случае она является *делокализованной* и в структурных формулах обозначается линией (сплошной или пунктирной), объединяющей соответствующие атомы. Например, в молекуле бензола шесть p -электронов образуют единую кольцевую π -электронную систему, связывающую все шесть атомов углерода, а в молекуле азотной кислоты одна двухэлектронная π -связь связывает атом азота с двумя атомами кислорода:



Угол между σ -связями центрального атома молекулы называют **валентным углом**. Величины валентных углов определяют геометрическую форму молекул и сложных ионов.

Например, молекула сероводорода имеет угловую форму с атомом серы в вершине, валентный угол $\angle \text{HSH} = 92^\circ$. Две одноэлектронные валентные p -орбитали атома серы $\text{S}([\text{Ne}]3s^2 3p^4)$, оси симметрии которых взаимно перпендикулярны, перекрываются с одноэлектронными s -орбиталями атома водорода, что и обуславливает практически прямоугольную форму молекулы. Такую же форму имеют молекулы селеноводорода H_2Se ($\angle \text{HSeH} = 91^\circ$) и теллуридоводорода H_2Te ($\angle \text{HTeH} = 90^\circ$). Однако в молекуле воды, начинающей ряд водородных соединений элементов подгруппы VIA, валентный угол $\angle \text{HOH} = 104.5^\circ$.

Подобная ситуация наблюдается и в VA подгруппе. Молекулы фосфина PH_3 и арсина AsH_3 имеют форму тригональной пирамиды, в одной из вершин которой располагаются соответственно атом фосфора или мышьяка, а в остальных вершинах находятся атомы водорода, причем валентные

углы близки к прямому ($\angle \text{HPH} = 93^\circ$, $\angle \text{HAsH} = 92^\circ$). Молекула аммиака NH_3 также имеет форму тригональной пирамиды, но валентный угол $\angle \text{HNN} = 107^\circ$.

В то же время, исходя из электронного строения атомов кислорода и азота, следовало ожидать, что в молекулах воды и аммиака валентные углы составят 90° , так как облака неспаренных p -электронов взаимно перпендикулярны. Очевидно, что для объяснения такого несоответствия необходимы дополнительные представления.

Гибридизация атомных орбиталей

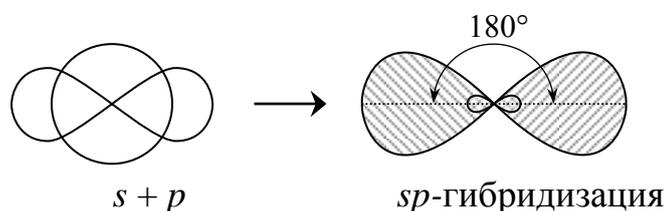
Идея **гибридизации** (т.е. смешения) атомных орбиталей была выдвинута в 1928 г. американским ученым Л. Полингом. Сущность этой концепции заключается в предположении, что валентные атомные орбитали разного типа (в частности, s - и p -орбитали), принадлежащие центральному атому, могут смешиваться с образованием *такого же числа гибридных орбиталей* – *одинаковой формы* и с одинаковым запасом энергии.

Форма облака гибридной орбитали напоминает асимметричную гантель. При образовании σ -связи гибридные электронные облака вытянуты по направлению к связываемым атомам, что способствует увеличению степени перекрывания и $E_{\text{на}}$. Гибридизация орбиталей требует дополнительной затраты энергии, которая должна с избытком компенсироваться увеличением $E_{\text{на}}$. Кроме того, гибридизация возможна лишь для орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, минимально различающихся по энергии.

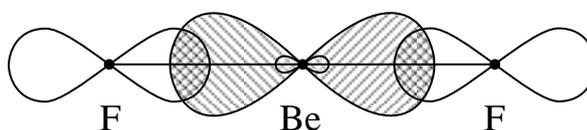
Образующиеся гибридные облака располагаются в пространстве под углами, обеспечивающими максимальное удаление их друг от друга.

sp -гибридизация

При гибридизации одной s - и одной p -орбитали возникают два гибридных облака, оси симметрии которых расположены под углом 180° :

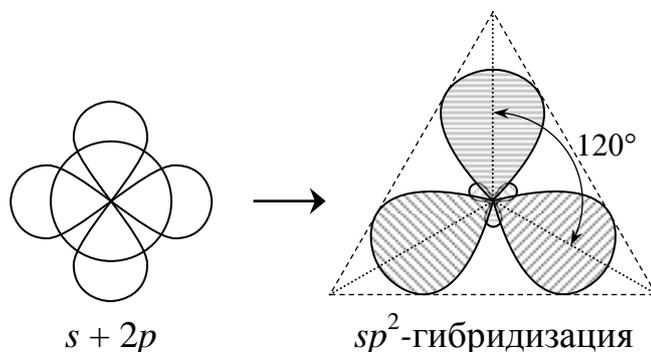


Это приводит к образованию молекул линейной конфигурации, например, BeF_2 . Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет электронную структуру $^*\text{Be}(1s^2 2s^1 2p^1)$. После гибридизации $2s$ - и $2p$ -орбитали образуются две равноценные σ -связи с двумя атомами фтора, каждый из которых имеет по одному неспаренному p -электрону:

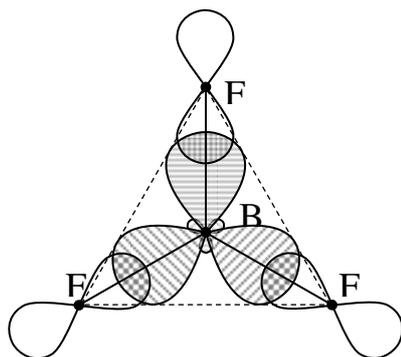


sp^2 -гибридизация

В этом случае комбинируются одна s - и две p -орбитали. Образуются три гибридных облака, оси симметрии которых расположены в одной плоскости под углом 120° :

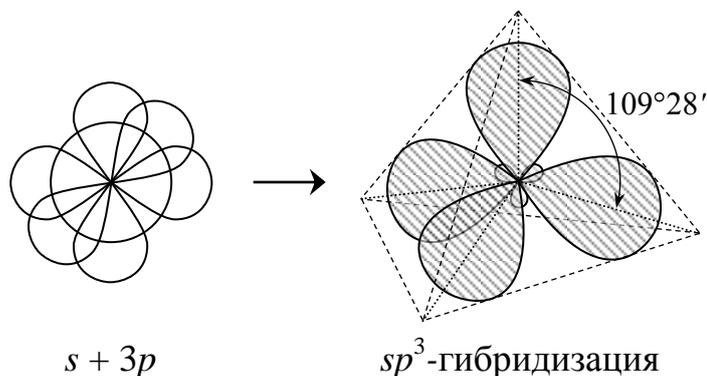


В частности, треугольную конфигурацию имеет молекула BF_3 . В центре молекулы располагается возбужденный атом бора $*\text{B}(1s^2 2s^1 2p^2)$, а три его одноэлектронных гибридных орбитали вытянуты к вершинам равностороннего треугольника, перекрываясь с одноэлектронными p -орбиталями атомов фтора:

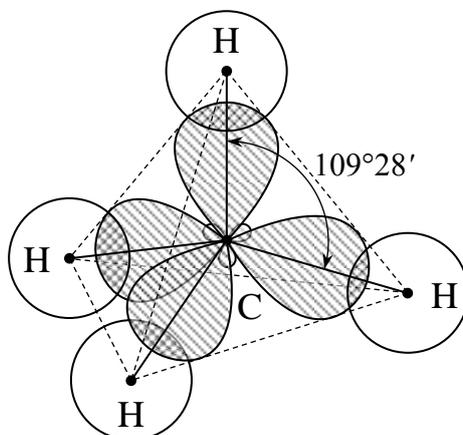


sp^3 -гибридизация

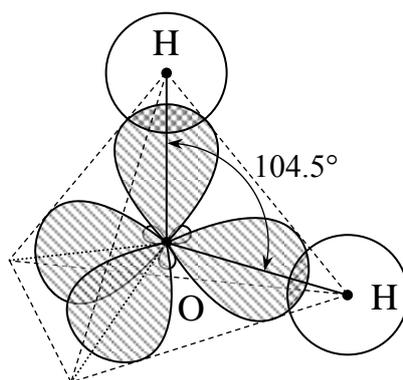
В результате sp^3 -гибридизации появляются четыре гибридных электронных облака. Наибольшее их взаимное удаление достигается при расположении в пространстве с углом между осями симметрии $109^\circ 28'$ (такой угол называют *тетраэдрическим*):



Классический пример тетраэдрической конфигурации – молекула метана, центром которой является атом углерода в возбужденном состоянии $*C(1s^2 2s^1 2p^3)$. Четыре гибридных орбитали ориентированы к вершинам правильного тетраэдра, где они перекрываются с s -орбиталями атомов водорода:



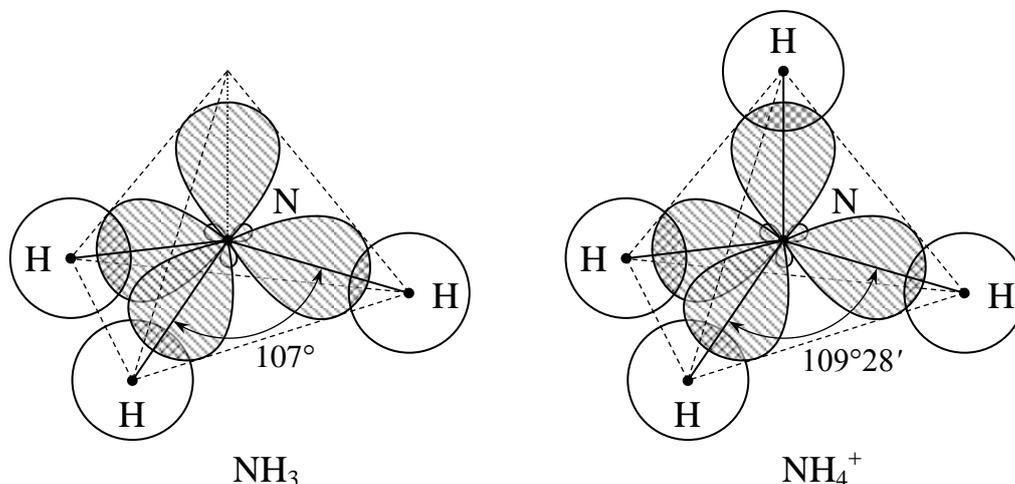
В рассмотренных выше примерах в гибридизации участвовали только одноэлектронные орбитали. Однако гибридизации могут подвергаться и не участвующие в образовании связей двухэлектронные валентные орбитали^{*)}. Такие *неэквивалентные* гибридные орбитали сильнее отталкивают одноэлектронные орбитали и поэтому угол между σ -связями оказывается несколько меньше ожидаемого. Например, в молекуле воды у атома кислорода $O(1s^2 2s^2 2p^4)$ происходит sp^3 -гибридизация двухэлектронной $2s$ -, двухэлектронной $2p$ - и двух одноэлектронных $2p$ -орбиталей, причем две из гибридных орбиталей не участвуют в образовании связей. Это объясняет экспериментально установленную форму молекулы с валентным углом $\angle \text{НОН} = 104.5^\circ$, немного меньше тетраэдрического:



Чем меньше неэквивалентных гибридных орбиталей, тем ближе валентный угол к тетраэдрическому. В молекулах аммиака и катиона аммония имеет место sp^3 -гибридизация атома азота $N(1s^2 2s^2 2p^3)$ с участием двухэлектронной $2s$ -орбитали и трех одноэлектронных $2p$ -орбиталей. Но в

^{*)} Так называемые *неподеленные электронные пары*.

молекуле аммиака валентный угол $\angle \text{HNN} = 107^\circ$, а в ионе аммония – строго тетраэдрический, так как в первом случае одна из гибридных орбиталей содержит неподеленную электронную пару, а во втором все они являются связывающими и полностью эквивалентны друг другу:



Полярность ковалентной связи и полярность молекул

Если ковалентная связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью, то общая электронная пара в равной степени принадлежит каждому из них. Поэтому отсутствует смещение электронной плотности связи к какому-либо из атомов, у молекулы нет электрических полюсов. Такая связь характерна для простых веществ, например, для молекул H₂ или Cl₂.

Ковалентная связь между атомами с одинаковой электроотрицательностью называется гомеоплярной (или неполярной).

Если молекулу образуют два атома разных химических элементов, то электронная плотность связи смещается в сторону более электроотрицательного из них. Это равносильно появлению у атомов частичных электрических зарядов – такая двухатомная молекула всегда является полярной частицей.

Ковалентная связь между атомами с разной электроотрицательностью называется полярной.

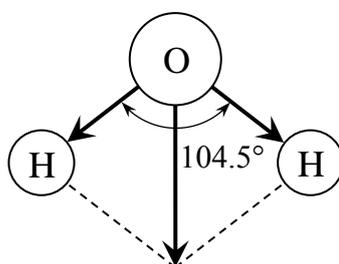
Полярную молекулу удобно рассматривать как электрический диполь – систему, состоящую из двух равных по величине и противоположных по знаку эффективных точечных зарядов $\pm q_{\text{эф}}$, находящихся друг от друга на некотором расстоянии l (длина диполя). Количественно диполь характеризуется дипольным моментом μ , который является векторной величиной, направленной от отрицательного к положительному заряду:

$$\mu = q \cdot l.$$

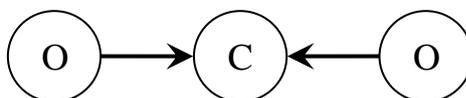
Электрический дипольный момент служит мерой полярности молекул. Единицей дипольного момента в системе СИ является Кл · м, в СГСЭ – дебай: $1\text{Д} = 3.3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Существуют точные методы определения дипольных моментов как отдельных связей, так и молекулы в целом.

Дипольный момент молекулы является векторной суммой дипольных моментов всех образующих ее связей.

Знание величин дипольных моментов позволяет установить геометрическую форму молекулы. Например, для молекулы воды $\mu = 6.17 \cdot 10^{-30}$ Кл · м, а для каждой из связей Н–О $\mu = 5.04 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Суммирование векторов производится по правилу параллелограмма, поэтому такая величина дипольного момента молекулы возможна, если валентный угол $\angle \text{НОН}$ будет равен 104.5° :



Высокосимметричные молекулы, несмотря на полярность отдельных связей, в целом являются неполярными, то есть дипольный момент молекулы равен нулю, в частности, такова молекула CO_2 :



Молекулы, образованные атомами одинаковой химической природы, например, H_2 , Cl_2 , всегда являются неполярными, так как в них эффективные заряды атомов равны нулю.

В зависимости от степени смещения общей пары электронов, эффективный заряд атома может варьировать от нуля до единицы.

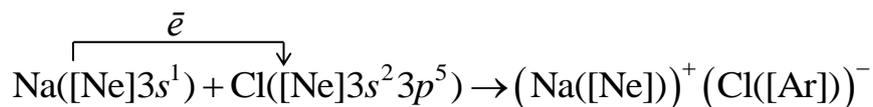
Случай, когда эффективный заряд атомов равен единице, формально соответствует предельно полярной ковалентной связи. Однако по свойствам такая связь принципиально отличается от ковалентной и рассматривается как особый тип химической связи, образованной ионами.

Ионная связь

Ионная связь – это химическая связь, которая осуществляется за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов.

Такая связь проявляется в соединениях между элементами, резко отличающимися по величине электроотрицательности. Например, между *s*-металлами и неметаллами VIA-VIIA подгрупп Периодической системы.

Формально атом металла полностью отдает валентный электрон (или электроны), превращаясь в положительно заряженный ион (*катион*). Соответственно, атом неметалла, принимая лишний электрон (электроны), становится отрицательно заряженным ионом (*анионом*). При этом электронная оболочка атома металла получает завершённую конфигурацию предшестующего инертного газа, а атома неметалла – последующего:



Электрическое поле иона обладает сферической симметрией, то есть притяжение и отталкивание ионов в любом направлении осуществляется в соответствии с законом Кулона. Поскольку при кулоновском взаимодействии двух ионов не происходит полной компенсации их электрических полей, то они сохраняют способность притягивать к себе другие ионы противоположного знака заряда (*противоионы*). Следовательно, *ионная связь не обладает свойствами направленности и насыщенности*. Поэтому она проявляется лишь в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой (например, во многих солях и оксидах металлов), где каждый ион со всех сторон окружен противоионами.

Традиционно принято считать, что ковалентная связь возникает только между атомами неметаллов, а между атомами металла и неметалла связь ионная. В действительности идеальной ионной связи не существует. Например, в таком “типично” ионном соединении, как хлорид натрия, эффективные заряды составляют 0.87 от заряда электрона. Поэтому обычно говорят о степени ионности.

Степень (доля) ионности – это отношение эффективного заряда ($q_{\text{эф}}$) атома в молекуле к теоретическому ($q_{\text{теор}}$)

$$i = \frac{q_{\text{эф}}}{q_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Если степень ионности больше 50%, то преобладает *ионный характер* связи, а если меньше, то – ковалентный.

Металлическая связь

Около 75% химических элементов относятся к металлам, которые характеризуются рядом общих свойств: высокой электрической проводимостью, теплопроводностью, ковкостью и металлическим блеском. Наличие всех этих свойств обусловлено особым типом химической связи, кото-

рый наиболее характерен для металлической кристаллической решетки, и в значительной степени сохраняется для жидкого и аморфного состояния металлов. Сущность этого типа связи заключается в том, что в узлах металлической решетки располагаются положительно заряженные ионы – атомные *остовы*, а в междоузлиях хаотически перемещаются свободные валентные электроны, которые называют *электронным газом*. Отрицательный заряд электронного газа компенсирует положительные заряды атомных остовов и удерживает их в узлах решетки. Фактически эти электроны обобществлены всем коллективом атомов, иначе говоря, они делокализованы по всему объему кристаллической решетки.

Металлическая связь – это многоцентровая химическая связь, возникающая в результате обобществления валентных электронов сразу многими атомами.

Вследствие делокализации валентных электронов металлическая связь *не обладает* свойствами *направленности и насыщенности*. Ее энергия значительно меньше энергии ковалентной связи. Поэтому для типичных металлов (*s*- и *p*-металлы) характерны сравнительно невысокие температуры плавления и твердость.

Наличие свободных электронов обеспечивает металлам высокие теплопроводность и электрическую проводимость, а также *пластичность*. Последнее свойство обусловлено тем, что сила взаимодействия атомных остовов с электронным газом слабо зависит от взаимного расположения атомов. Поэтому в металлических кристаллах небольшое смещение одного атомного слоя относительно другого в результате *пластической деформации* не приводит к разрыву металлической связи. Характерный металлический блеск обусловлен способностью свободных электронов поглощать и через миллионные доли секунды испускать почти все длины волн видимого света.

Часто металлическая связь включает значительный вклад ковалентной составляющей, особенно в случае *переходных* элементов – *sd*-металлов. При этом доля делокализованных электронов невелика, а межатомные связи осуществляются в основном за счет перекрывания валентных *d*-орбиталей. Для таких металлов характерны высокие температуры плавления, значительная твердость и низкая пластичность.

Межмолекулярные взаимодействия

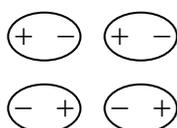
Молекулы способны к взаимодействию между собой. Это взаимодействие обуславливает способность веществ, в молекулах которых осуществляется ковалентная связь, переходить в *конденсированное состояние* (жидкое или твердое). Силы межмолекулярного взаимодействия, как и химическая связь, имеют электрическую природу. Действуют они на рассто-

яниях, значительно больших, чем длина ковалентной связи, и их энергия почти на два порядка меньше энергии ковалентной связи.

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) – это слабые силы притяжения, действующие между нейтральными молекулами и не приводящие к образованию новых химических связей.

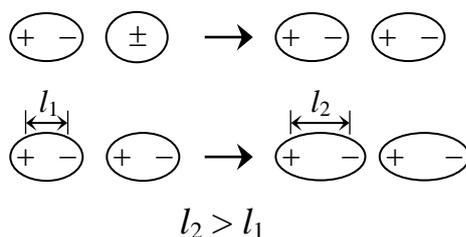
Различают три вида межмолекулярного взаимодействия: *ориентационное* (электростатическое), *индукционное* (поляризационное) и *дисперсионное*.

Ориентационное взаимодействие осуществляется в результате взаимной ориентации соответствующих полюсов диполей полярных молекул при их сближении:



Энергия ориентационного взаимодействия определяется величиной дипольного момента молекул.

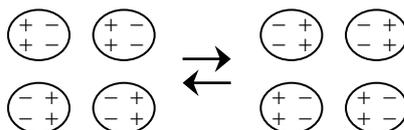
Индукционное взаимодействие заключается в том, что под действием электрического поля полярной молекулы в неполярной возникает *индукционный диполь*, который притягивается к постоянному диполю. Индукционное взаимодействие имеет место и между полярными молекулами – в результате такого диполь-дипольного взаимодействия увеличивается длина диполей, то есть возрастает поляризация молекул:



Энергия индукционного взаимодействия определяется дипольным моментом полярной молекулы и поляризуемостью неполярной.

Дисперсионное взаимодействие – самый универсальный вид взаимодействия и проявляется между любыми молекулами. Благодаря ему возможен перевод в жидкое и твердое состояние веществ, состоящих из неполярных молекул, таких как H_2 , N_2 , O_2 , инертные газы. Дисперсионное

взаимодействие возникает в результате взаимного притяжения так называемых *мгновенных диполей*. Такие диполи возникают в неполярных молекулах в любой момент времени из-за непрерывного движения электронов и независимых колебаний ядер. Своим появлением они индуцируют мгновенные диполи у соседних молекул. В системе взаимодействующих частиц появляется корреляция движения электронов, поэтому мгновенные диполи возникают и исчезают синхронно, взаимосогласованно:



Вклад вышеперечисленных составляющих в энергию межмолекулярного взаимодействия зависит в основном от полярности молекул и их поляризуемости, которые, в свою очередь, определяются размерами и структурой молекул.

Как видно из таблицы, с увеличением размера (молекулярной массы) молекул в рядах Ar – Xe и HCl – HBr – HI растет энергия дисперсионного взаимодействия. Ориентационное взаимодействие вносит заметный вклад в общую энергию вандерваальсовых сил лишь в случае молекул с большим дипольным моментом (HCl, NH₃, H₂O). Вклад энергии индукционного взаимодействия незначителен. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия растет температура кипения жидкостей. Из общей закономерности выпадает H₂O и NH₃. Очевидно, их аномально высокие температуры кипения указывают на то, что между их молекулами кроме вандерваальсовых сил действуют еще какие-то силы.

Вклад отдельных составляющих в общую энергию
межмолекулярного взаимодействия

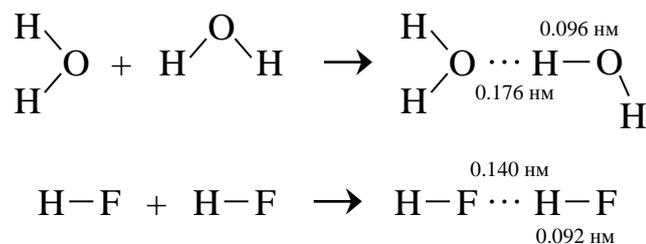
Молекула	Дипольный момент, 10^{30} Кл · м	Энергия взаимодействия, кДж/моль			Общая энергия, кДж/моль	$T_{\text{кип}}$, К
		ориентационное	индукционное	дисперсионное		
H ₂	0	0	0	0.17	0.17	20.21
Ar	0	0	0	8.48	8.48	76.0
Xe	0	0	0	18.4	18.4	167.0
HCl	3.40	3.3	1.0	16.8	21.1	188.0
HBr	2.61	1.1	0.7	28.5	30.3	206.0
HI	1.39	0.68	0.3	60.6	61.5	238.0
NH ₃	4.85	13.3	1.5	14.7	29.5	239.6
H ₂ O	6.17	36.3	1.9	9.0	47.2	373.0

Водородная связь

Это еще одна, специфическая разновидность межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия.

Водородная связь – это дополнительная химическая связь между положительно поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом элемента с высокой электроотрицательностью (чаще всего фтора, кислорода или азота) в составе одной или разных молекул.

Если такая связь осуществляется между атомами одной молекулы, то она называется *внутримолекулярной*, а если атомы принадлежат разным молекулам, то *межмолекулярной*. Водородная связь схематически обозначается тремя точками:



Образование водородной связи обусловлено уникальными свойствами положительно поляризованного атома водорода. Его единственный электрон смещен в направлении атома, с которым атом водорода образует

ковалентную связь. Поэтому другой стороной, на которой “оголяется” положительно заряженное ядро, атом водорода способен сближаться с электроотрицательными атомами до расстояний, близких к длине химической связи. Вообще, длина водородной связи в 1.5-2 раза больше длины ковалентной связи, она в 5-6 раз слабее её, но в несколько раз прочнее вандерваальсовых сил.

Водородная связь между молекулами H_2O является причиной проявления водой некоторых аномальных свойств. Плотность воды при переходе из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как у большинства веществ, а возрастает. Это объясняется тем, что в твердом состоянии молекулы воды соединены водородными связями, образуя ажурную структуру с множеством пустот. При плавлении льда примерно 15% водородных связей разрываются, что способствует сокращению объема, занимаемого водой. При дальнейшем нагревании противодействуют две тенденции: дальнейший разрыв водородных связей, способствующий увеличению плотности, и рост кинетической энергии молекул воды, приводящий к снижению плотности. При $4^{\circ}C$ действия этих двух эффектов уравниваются, а при дальнейшем нагревании уже преобладает эффект увеличения кинетической энергии, что приводит к снижению плотности воды. Таким образом, при $4^{\circ}C$ плотность воды максимальна. Если бы максимум плотности был при $0^{\circ}C$, то поверхностные слои воды при охлаждении сверху опускались бы на дно, уступая место менее холодным слоям, и водоемы быстро замерзали бы на всю глубину. При этом многие формы жизни в воде были бы невозможны. В действительности замерзший слой воды является более легким и остается на поверхности, значительно замедляя дальнейшую кристаллизацию. Поэтому большинство водоемов зимой не промерзает до дна.

Вода кипит при аномально высокой температуре. В парах воды водородные связи отсутствуют. На их разрыв при переходе из жидкого в газообразное состояние необходимо затратить значительную энергию. При отсутствии водородных связей точка кипения воды лежала бы не при $100^{\circ}C$, а при $-80^{\circ}C$. Тогда бы на Земле не было водоемов, а значит, и многих форм жизни.

Тема 5

Основные закономерности химических реакций

1. Энергетика химических реакций.

- Термодинамическая система. Термодинамические параметры и функции состояния.
- Основные законы термодинамики и важнейшие функции состояния.
 - Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия и тепловой эффект реакции.
 - Закон Гесса. Термохимические расчеты.
 - Направление самопроизвольных процессов. Энтропия. Второе начало термодинамики. Третье начало термодинамики.
 - Энергия Гиббса.

2. Химическая кинетика.

- Основные понятия химической кинетики.
- Основной закон химической кинетики.
- Влияние температуры и природы реагентов на скорость реакции.
 - Правило Вант-Гоффа.
 - Уравнение Аррениуса.
- Катализ.
- Химическое равновесие
 - Обратимые и необратимые реакции. Состояние химического равновесия.
 - Константа равновесия.
 - Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

1. Энергетика химических реакций

Энергетические эффекты химических реакций и принципиальную возможность их самопроизвольного протекания изучает *химическая термодинамика*.

Особенность термодинамического подхода состоит в том, что процессы в химической системе рассматриваются на макроскопическом уровне, то есть без учета структуры вещества. Взаимодействующие объекты трактуются как единая термодинамическая система.

Термодинамическая система – это совокупность макроскопических тел, которые могут обмениваться энергией и веществом между собой, а также с другими телами (*внешней средой*).

По характеру взаимодействия с внешней средой выделяют *три типа термодинамических систем*:

- **открытая** – система, которая обменивается с внешней средой веществом и энергией;
- **закрытая** – система, которая обменивается с внешней средой только энергией, но не веществом;
- **замкнутая (изолированная)** – система, которая не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией.

Термодинамические параметры и функции состояния

В результате химических реакций или иных процессов изменяется **термодинамическое состояние** системы, которое однозначно определяется рядом **термодинамических параметров** (или *параметров состояния*), важнейшими из которых являются *температура, объем, давление и состав*. Для любой системы можно выделить лишь ограниченное число взаимно независимых параметров состояния (равное числу *термодинамических степеней свободы*), через них могут быть выражены остальные параметры.

Энергию системы и ее изменения в результате внутренних процессов или взаимодействия с внешней средой характеризуют с помощью **функций состояния** (или *характеристических функций*), к которым относятся: *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , свободная энергия Гиббса G* . Каждому набору независимых параметров состояния соответствует своя характеристическая функция.

Главным свойством функции состояния (Φ) является независимость ее изменения ($\Delta\Phi$) от пути перехода системы из состояния 1 (Φ_1) в состояние 2 (Φ_2)

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1.$$

Знак разности (1) указывает на характер изменения: положительное значение $\Delta\Phi$ соответствует увеличению, а отрицательное – уменьшению функции состояния. Величина функции состояния обладает свойством *аддитивности*, то есть прямо пропорциональна количеству вещества в системе, поэтому ее обычно относят к 1 моль.

Существует два принципиально различных способа изменения термодинамического состояния системы – совершение работы и передача теплоты. Таким образом, *изменение функции состояния в ходе процесса определяет совершенную системой работу (A) и полученную системой теплоту (Q)*.

Функция состояния содержит полную информацию о термодинамической системе – через ее частные производные по независимым параметрам могут быть выражены все термодинамические свойства системы.

Внутренняя энергия, энтальпия и тепловой эффект реакции

Понятие внутренней энергии вводится *первым началом* (первым законом) *термодинамики*.

Тепло, полученное системой, расходуется на изменение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил.

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

Это уравнение является *математическим выражением первого начала термодинамики*.

Первый закон термодинамики – частный случай фундаментального закона *сохранения энергии*.

Энергия не создается и не исчезает, но может переходить из одной формы в другую.

Под внутренней энергией понимают энергию, не зависящую от положения системы во внешнем пространстве.

Внутренняя энергия – это часть полной энергии системы, определяемая ее внутренним состоянием.

Можно также определить внутреннюю энергию как полную энергию системы за вычетом кинетической энергии макроскопического движения системы (как единого целого) и потенциальной энергии системы во внешних силовых полях. Следовательно, *в состоянии макроскопического покоя и в отсутствии внешних сил внутренняя энергия является полной энергией системы*.

Внутренняя энергия включает в себя следующие составляющие:

- кинетическую энергию теплового (т.е. *поступательного, вращательного и колебательного*) движения всех частиц (атомов, молекул, ионов и др.), составляющих систему;
- потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия;
- потенциальную и кинетическую энергию электронов в составе электронных оболочек атомов и ионов;
- внутриядерную энергию.

Абсолютное значение внутренней энергии U определить невозможно.

А вот ее изменение ΔU в результате перехода системы из одного состояния в другое можно измерить экспериментально или рассчитать.

Работу, совершаемую системой, можно разделить на два слагаемых: *работу расширения* ($p \cdot \Delta V$) и другие виды работ (A')

$$A = A' + p\Delta V .$$

В ходе химических реакций (если система не подвергается другим воздействиям, кроме внешнего давления) единственным видом работы является работа расширения

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

где V_1 и V_2 – объем, занимаемый системой до начала реакции и после ее окончания.

Тепловым эффектом химической реакции при данной температуре называется *тепловая энергия, которая выделяется или поглощается при взаимодействии реагентов в стехиометрических соотношениях с образованием определенного количества продуктов реакции.*

Если реакция происходит в изохорно-изотермических условиях ($V = const, T = const$), то $p\Delta V = 0$. Тогда величина соответствующего теплового эффекта (Q_V) составит

$$Q = Q_V = \Delta U .$$

То есть, *тепловой эффект реакции при постоянном объеме и температуре равен изменению внутренней энергии.* К таким реакциям относятся реакции между твердыми и жидкими веществами без выделения газов, между газами, если количество вещества не меняется, а также реакции в автоклавах.

Тепловой эффект Q_p для химической реакции в изобарно-изотермических условиях ($p = const, T = const$) равен

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

В термодинамике широко используется функция состояния, называемая **энтальпией (H)**^{*)}, которая представляет собой сумму внутренней энергии и произведения внешнего давления на объем системы

$$H = U + pV .$$

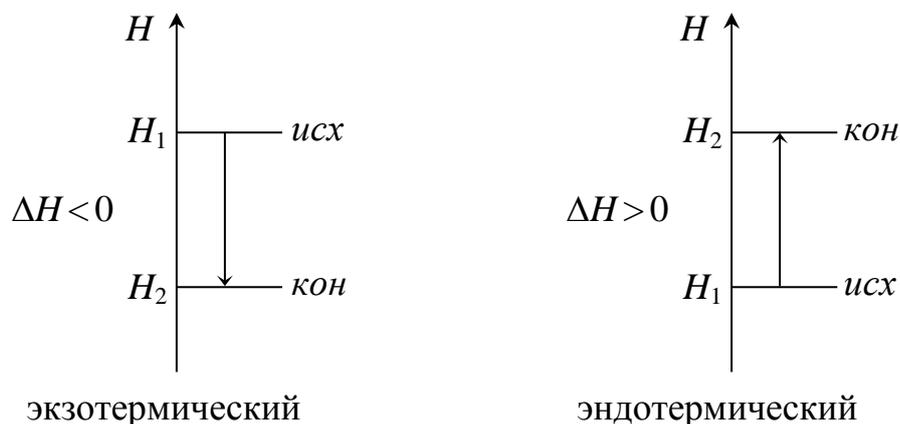
Сопоставляя выражения для Q_p и H , получим

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H ,$$

^{*)} Термин “энтальпия” ввел в термодинамику лауреат Нобелевской премии (1913 г.), голландский физик и химик Хейке Камерлинг-Оннес (1853–1926).

то есть *тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре равен изменению энтальпии системы*. Его называют *энтальпией реакции*.

Если энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то процесс является *экзотермическим* (система выделяет тепловую энергию во внешнюю среду), а если она повышается ($\Delta H > 0$), то процесс – *эндотермический* (система поглощает тепло из внешней среды):



Величина энергии системы зависит от природы и количества реагентов и продуктов, их физического состояния и условий протекания реакции. Поэтому термодинамические величины обычно определяют при стандартных условиях, чаще всего при давлении 101.3 кПа и температуре 298 К. В то же время тепловой эффект химической реакции слабо зависит от температуры и давления. Поэтому энтальпия (ΔH) и стандартная энтальпия (ΔH_T°) химических реакций мало отличаются друг от друга.

За стандартное состояние вещества принимают его наиболее устойчивую форму при стандартных условиях. Для твердых веществ – это кристаллическое состояние, для газов – чистый газ, для жидкостей – чистая жидкость, для растворенных веществ и ионов – концентрация 1 моль/л. Если вещество в стандартных условиях имеет несколько аллотропных модификаций, то за стандартное состояние принимается наиболее термодинамически устойчивая из них. Например, для углерода – графит, для кислорода – молекулярный газ O_2 .

Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ при стандартных условиях называют **стандартной энтальпией образования** $\Delta_f H_T^\circ$ или $\Delta_f H_T^\circ$ (где T – значение температуры)*).

Стандартная энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю. Например, $\Delta_f H_{298}^\circ(O_2) = 0$, $\Delta_f H_{298}^\circ(C\text{-графит}) = 0$. Стандартные энтальпии образования сложных веществ и нестабильных при стандартных условиях простых веществ могут быть меньше или больше нуля:

*) Если $T = 298$ К, то она может не указываться.

$$\Delta_f H^\circ(\tilde{\text{N}}\text{O}_2) = -396 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\tilde{\text{N}}_2\text{H}_2) = 277 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{O}_3) = 142 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартные теплоты образования при 298 К известны для нескольких тысяч веществ и приведены в справочниках термодинамических величин. В ряду однотипных соединений наблюдается закономерность: чем больше стандартная энтальпия образования, тем ниже термическая устойчивость соединения к разложению на простые вещества.

	Снижение термической устойчивости →			
	ZnO	CdO	HgO	Ag ₂ O
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-351	-260	-91	-31
	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-46	+13	+66	+145

Закон Гесса. Термохимические расчеты

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*.

Для записи процессов в термохимии используют так называемые *термохимические уравнения*. В отличие от обычных химических уравнений, в них через запятую добавляют величину теплового эффекта реакции и для всех веществ указывают агрегатное состояние. Если тепловой эффект отнесен к одному молу продукта, то в термохимическом уравнении могут применяться дробные стехиометрические коэффициенты.

Г. И. Гесс^{*)} в 1841 году установил закон:

Тепловой эффект химической реакции определяется только природой исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных превращений.

Закон Гесса называют *основным законом термохимии*. Данный закон является частным случаем первого начала термодинамики для систем с химическими реакциями, протекающими в изобарно-изотермических ($p, T = const$) или изохорно-изотермических ($V, T = const$) условиях.

Из закона Гесса вытекает несколько важных в практическом отношении **следствий**:

1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции^{**)}.
2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты. Таким образом,

$$\Delta H^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_f H^{\circ})_i - \sum_j \nu_j (\Delta_f H^{\circ})_j,$$

где i соответствует продуктам реакции, а j – исходным веществам.

3. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты. То есть

$$\Delta H^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_c H^{\circ})_i - \sum_j \nu_j (\Delta_c H^{\circ})_j,$$

где $\Delta_c H^{\circ}$ – теплота сгорания.

Если записать термохимическое уравнение реакции в общем виде

^{*)} Герман Иванович Гесс (1802–1850) – российский химик, академик Петербургской Академии наук (1834 г.), основатель термохимии.

^{**)} Это положение известно как закон Лавуазье – Лапласа.



то величина энтальпии реакции, согласно следствию 2, равна

$$\Delta H^\circ = (p\Delta_f H^\circ(C) + q\Delta_f H^\circ(D)) - (m\Delta_f H^\circ(A) + n\Delta_f H^\circ(B)).$$

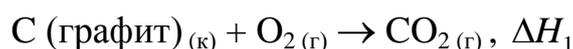
Например, для реакции полного сгорания метана



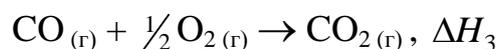
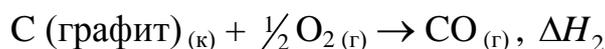
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= (\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2)) = \\ &= (-393.5 + 2(-285.8)) - (-74.8 + 2 \cdot 0) = -884.3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Закон Гесса позволяет определять тепловой эффект любых реакций, в том числе тех, для которых прямое измерение трудноосуществимо. Например, оксид углерода (IV) можно получить из простых веществ двумя путями:

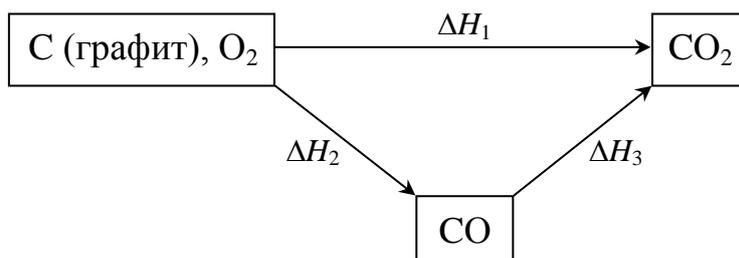
1) прямой синтез в одну стадию



2) через оксид углерода (II) в две стадии



Эти переходы можно представить схемой, где из эксперимента известны значения $\Delta H_1 = -396$ кДж/моль и $\Delta H_3 = -285.5$ кДж/моль, а ΔH_2 измерить затруднительно:



Согласно закону Гесса

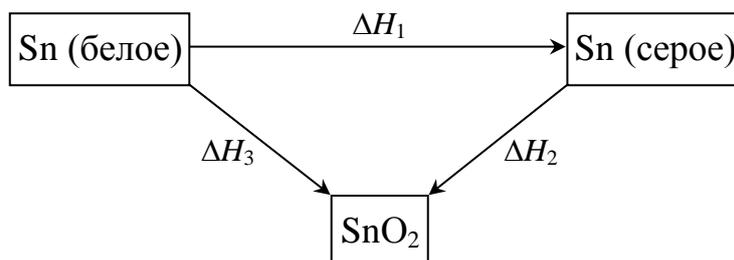
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

откуда легко вычислить неизвестную величину

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -396 - (-285.5) = -110.5 \text{ кДж/моль}.$$

С помощью закона Гесса можно рассчитать недоступную для прямого измерения энтальпию перехода одной кристаллической модификации вещества в другую. В частности, для определения энтальпии превращения

белой модификации металлического олова в серую достаточно знать энтальпии сгорания каждой аллотропной формы до оксида олова (IV):



В соответствии со схемой превращений получаем:

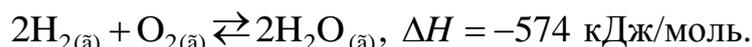
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3,$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2 = -581 - (-583.5) = 2.5 \text{ кДж/моль.}$$

Направление самопроизвольных процессов. Энтропия

Самопроизвольными называют процессы, которые при данных условиях протекают в определенном направлении без подвода к системе энергии извне.

При изменении условий (p, T) направление самопроизвольных процессов может изменяться. Например, при температуре около 1000 К кислород взаимодействует мгновенно с водородом с образованием паров воды, а при 5000 К также мгновенно молекулы воды разлагаются на водород и кислород. В интервале температур 1000...4000 К протекают обе реакции, то есть в системе устанавливается химическое равновесие

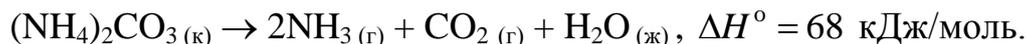
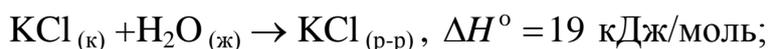


Возникает вопрос: какие факторы определяют направление самопроизвольного протекания химической реакции?

Известно, что система тем устойчивее, чем меньшим запасом внутренней энергии она обладает. Поэтому логично предположить, что самопроизвольно должны протекать экзотермические реакции (*принцип Бертелло*). При понижении внутренней энергии система становится более упорядоченной: уменьшается общее число и количество видов частиц, повышается порядок их относительного расположения в пространстве. В приведенном выше примере, в результате прямой реакции система также переходит в более упорядоченное состояние: из двух молей водорода и одного моля кислорода образуется два моля воды.

Стремление систем обладать минимальной внутренней энергией является *первой движущей силой* самопроизвольных процессов и называется **энтальпийным фактором**. Действие этого фактора особенно заметно проявляется при сравнительно низких температурах. Так, подавляющее

большинство химических реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, являются экзотермическими. Однако опыт показывает, что при комнатной температуре в физических и химических системах самопроизвольно протекают некоторые эндотермические процессы. Например, испарение воды, растворение хлорида калия в воде, разложение карбоната аммония:



Все эти процессы приводят к увеличению беспорядка в системах. Количество самопроизвольных эндотермических реакций быстро увеличивается с ростом температуры. Стремление систем переходить в более неупорядоченное состояние является *второй движущей силой* самопроизвольных процессов и называется *энтропийным фактором*.

Энтропия – это функция состояния, определяющая меру неупорядоченности системы.

Термин “энтропия” был введен Р. Клаузиусом^{*)} в 1865 г. для величины, изменение которой равно *приведенной теплоте* (Q/T), передаваемой системе в ходе обратимого процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T},$$

$$T\Delta S = Q.$$

Произведение $T\Delta S$ имеет физический смысл *тепловой энергии*. Однако теплота Q , в отличие от энтропии, не является функцией состояния. Главная особенность энтропии как функции состояния – во всех самопроизвольных процессах ее изменение ΔS имеет неотрицательное значение. Это утверждение составляет основу *второго закона (второго начала) термодинамики*.

В изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в направлении возрастания энтропии.^{)}**

Математическим *выражением второго начала термодинамики* является неравенство

$$\Delta S \geq 0,$$

^{*)} Рудольф Юлиус Эммануэль Клаузиус (1822–1888) – немецкий физик и математик, автор фундаментальных работ по теоретической термодинамике.

^{**)} Известно большое число различных формулировок второго начала термодинамики, однако все они прямо или косвенно связаны с понятием энтропии.

которое означает, что *энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать*. Знак равенства здесь соответствует обратимым (равновесным) процессам, а знак “больше” – необратимым (неравновесным).

Обратимыми называются термодинамические процессы, в ходе которых сохраняется возможность возврата системы и окружающей среды в исходное состояние, через те же промежуточные состояния, что и в прямом направлении.

Равновесными называют процессы, в которых каждое промежуточное состояние системы является состоянием термодинамического равновесия.

Любой равновесный процесс является обратимым. С другой стороны, обратимым может быть только равновесный процесс.

В закрытых системах самопроизвольные процессы могут сопровождаться как увеличением, так и уменьшением энтропии^{*)}. Процессы, для которых $\Delta S > 0$, связаны с расширением газов, растворением кристаллов, переходом веществ из твердого в жидкое или газообразное состояние.

Л. Больцман^{**)} предложил следующую *статистическую интерпретацию энтропии*. Макросостояние системы характеризуется определенными термодинамическими параметрами и реализуется через ее *микросостояния*. Каждое микросостояние определяется совокупностью параметров всех частиц системы: мгновенными координатами и скоростями различных видов движения (колебательное, вращательное, поступательное) в различных направлениях. *Энтропия системы тем выше, чем больше число микросостояний, приводящих к одному и тому же макросостоянию*.

Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью* (W) системы. Энтропия системы связана с термодинамической вероятностью соотношением (**принцип Больцмана**)

$$S = k \ln W ,$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – *постоянная Больцмана*.

Таким образом, возрастание энтропии в ходе самопроизвольного процесса обусловлено переходом системы в макросостояние с большей термодинамической вероятностью. Отсюда следует **статистическая формулировка второго начала термодинамики**.

Изолированная система стремится самопроизвольно перейти от менее вероятного состояния к более вероятному.

^{*)} Снижение энтропии в закрытой системе компенсируется ее ростом во внешней среде.

^{**)} Людвиг Больцман (1844–1906) – австрийский физик, основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории.

Чем ниже температура, при которой протекает процесс, тем меньше ΔS процесса. По мере приближения к $T = 0$ К изменение энтропии также стремится к нулю. Этот факт был экспериментально установлен В. Нернстом и получил статус общего термодинамического принципа – **третьего закона (третьего начала) термодинамики**

В любых изотермических процессах, протекающих вблизи абсолютного нуля температуры, энтропия остается постоянной.

В такой форме третий закон термодинамики называют **тепловой теоремой Нернста**, ему соответствует **математическое выражение**

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

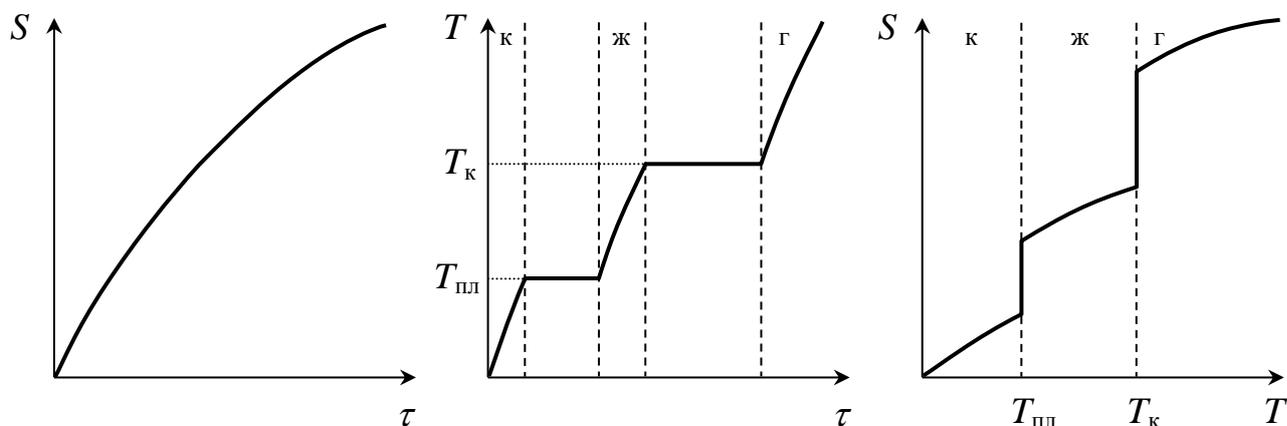
Для энтропии, в отличие от других функций состояния, можно определить не только величину изменения, но и абсолютное значение. Началом отсчета при этом может служить макросостояние системы, которому соответствует единственное возможное микросостояние ($W = 1$). Этому условию отвечает кристалл с бездефектной кристаллической решеткой (**идеальный кристалл**) при $T = 0$ К. Тогда, согласно (15), $S = k \ln(1) = 0$:

При абсолютном нуле температуры энтропия идеального кристалла равна нулю.

Это положение называется **постулатом Планка**^{*)} и является альтернативной формулировкой третьего начала термодинамики. Математическим выражением постулата Планка служит предельное соотношение

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = 0.$$

При нагревании вещества энтропия увеличивается, при этом зависимость энтропии от времени процесса является монотонной, а от температуры – скачкообразной, если в системе совершаются фазовые переходы:



^{*)} Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858–1947) – немецкий физик, лауреат Нобелевской премии (1918 г.), один из основоположников квантовой физики.

В ходе химической реакции изменение энтропии равно разности сумм абсолютных значений энтропий продуктов (i) и реагентов (j), умноженных на стехиометрические коэффициенты

$$\Delta S^{\circ} = \sum_i \nu_i (S^{\circ})_i - \sum_j \nu_j (S^{\circ})_j .$$

Изменение энтропии можно рассматривать как меру энергии, приходящейся на один кельвин, которая обеспечит беспорядок (то есть наиболее вероятное термодинамическое состояние) при данной температуре. Следовательно, *произведение $T\Delta S$ является количественным выражением энтропийного фактора.*

Энергия Гиббса

Как было показано выше, направление самопроизвольных процессов в закрытых системах в изобарно-изотермических условиях определяют одновременно две тенденции:

1. Стремление системы к минимуму внутренней энергии – *энтальпийный фактор* ($\Delta H < 0$). Влияние энтальпийного фактора почти не зависит от температуры системы.
2. Стремление системы к максимуму энтропии – *энтропийный фактор* ($T\Delta S > 0$). Степень действия этого фактора на систему быстро возрастает с увеличением температуры.

Разность энтальпийного и энтропийного фактора равна изменению функции состояния, называемой *энергией Гиббса*^{*)} (или *изобарно-изотермическим потенциалом*)

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

$$G = H - TS .$$

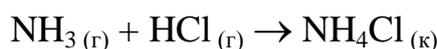
Изменение энергии Гиббса отражает совокупное влияние энтальпийного и энтропийного факторов в системе и может служить критерием направления самопроизвольных процессов при $p, V = const$, в том числе химических реакций. Знак изменения энергии Гиббса определяет принципиальную возможность самопроизвольного протекания данной реакции:

1. $\Delta G < 0$, принципиально возможна прямая реакция и невозможна – обратная.
2. $\Delta G > 0$, прямая реакция невозможна, а обратная – возможна;

^{*)} Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903) – американский математик и физико-химик, один из основателей химической термодинамики, статистической физики и векторного анализа.

3. $\Delta G = 0$, равновероятно могут протекать как прямая, так и обратная реакции, то есть система будет находиться в состоянии химического равновесия.

Стандартные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , $\Delta_f G_{298}^\circ$ приводятся в справочниках для нескольких тысяч веществ, с их помощью можно рассчитать стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для многих химических реакций. Например, для реакции образования хлорида аммония:



	NH ₃ (г)	HCl(г)	NH ₄ Cl(к)
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-46	-92	-314
S_{298}° , кДж/(моль·К)	0.186	0.192	0.095
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	-95	-17	-203

$$\Delta H^\circ = -314 - (-46 - 92) = -176 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ = 0.095 - (0.186 + 0.192) = -0.283 \text{ кДж/(моль·К)},$$

$$\Delta G^\circ = -203 - (-95 - 17) = -91 \text{ кДж/моль}.$$

Стандартная энергия Гиббса химической реакции связана с константой равновесия

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

При $T = 298$ К получим

$$\Delta G_{298}^\circ = -\ln 10 \cdot RT \lg K_{298} \approx -2.303 \cdot 0.008314 \cdot 298 \cdot \lg K_{298} = -5.706 \cdot \lg K_{298},$$

$$\text{т.е. } \lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{5.706}, \text{ откуда следует } K_{298} = 10^{-\Delta G_{298}^\circ/5.706}.$$

Очевидно, что если $\Delta G^\circ < 0$, то $K > 0$, то есть такая реакция может самопроизвольно протекать при данных условиях только в прямом направлении.

С повышением температуры возрастает величина энтропийного фактора ($T\Delta S$). Это означает, что многие эндотермические реакции, которые невозможны при низких температурах, становятся самопроизвольными при высоких температурах. Из уравнения для ΔG следует, что возможны следующие сочетания энтальпийного и энтропийного фактора:

- $\Delta H < 0$, $T\Delta S > 0$. В этом случае всегда $\Delta G < 0$ и реакция возможна при любой температуре.
- $\Delta H > 0$, $T\Delta S < 0$. Тогда $\Delta G > 0$ и реакция невозможна при любой температуре.

- $\Delta H < 0$, $T\Delta S < 0$. Тогда $\Delta G < 0$ при $|\Delta H| > |T\Delta S|$, то есть реакция возможна при достаточно низкой температуре, а при высокой невозможна.
- $\Delta H > 0$, $T\Delta S > 0$. Тогда $\Delta G < 0$ при $|\Delta H| < |T\Delta S|$, то есть реакция возможна при достаточно высокой температуре, а при низкой невозможна.

Следует подчеркнуть, что для химических реакций условие $\Delta G < 0$ говорит только о принципиальной возможности их самопроизвольного протекания, но ничего не говорит о скорости процесса. Например, для реакции



однако при стандартных условиях она не идет с заметной скоростью. В таких случаях говорят, что реакция возможна, но ее протекание связано с кинетическими затруднениями.

Скорость реакции зависит от величины энергии активации, температуры, концентрации реагентов и катализатора. Многие химические реакции характеризуются настолько высокими значениями энергии активации, что могут протекать только в присутствии катализатора.

2. Химическая кинетика

Химическая кинетика – это учение о скоростях химических реакций.

Знание законов химической кинетики позволяет осуществлять химические реакции в оптимальных условиях с максимально высоким выходом целевого продукта.

Все химические реакции локализованы в *реакционном пространстве*.

Совокупность находящихся во взаимодействии веществ, ограниченная мысленной или реальной поверхностью раздела от окружающей среды, называется химической системой.

Все, что находится вне химической системы, называется внешней средой. Если поверхность раздела воображаемая, то такие системы являются *открытыми*, то есть свободно обмениваются с внешней средой веществом и энергией. Если эта поверхность реальная, то в зависимости от ее изоляционных свойств различают *закрытые* и *изолированные* системы. Закрытые системы могут обмениваться с окружающей средой лишь энергией, а изолированные – ничем.

Понятие “химическая система” аналогично понятию “термодинамическая система” (см. с. 3), с той разницей, что вещества не являются макроскопическими телами. Иными словами, при изучении реакций методами химической кинетики необходимо учитывать структуру системы.

При рассмотрении химических систем важную роль играет понятие *фазы*.

Фаза – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, переход через которую сопровождается резким изменением свойств.

Если реагирующие вещества (*реагенты*) находятся в одной фазе, то такие системы и реакции называются *гомогенными*. Гомогенные реакции протекают во всем пространстве системы. Например, реакции между газами или реакции в растворах между хорошо растворимыми веществами.

Если реагенты находятся в разных фазах, то взаимодействие между ними происходит на границе раздела фаз. Такие системы и реакции называются *гетерогенными*. Например, взаимодействие металла с раствором кислоты протекает на поверхности металла.

Скорость реакции – это изменение количества вещества реагента или продукта реакции в единицу времени в единице реакционного пространства.

Для гомогенных реакций единицей реакционного пространства является единица объема (м^3 , литр), для гетерогенных – единица площади поверхности раздела фаз (м^2 , см^2).

Таким образом,

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta \nu}{V \Delta t},$$

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta \nu}{S \Delta t},$$

где $\Delta \nu$ – изменение количества вещества, Δt – интервал времени, V – объем системы, S – площадь поверхности раздела фаз.

Если учесть, что количество вещества в единице объема есть молярная концентрация, т.е. $c = \nu / V$, то первое выражение примет вид

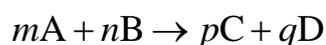
$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Знак плюс относится к продуктам реакции, знак минус – к реагентам, так как количество реагента со временем уменьшается ($\Delta c < 0$), а скорость химической реакции должна быть положительной величиной.

Приведенные выражения соответствуют понятию *средней скорости* реакции за промежуток времени Δt . Если принять $\Delta t \rightarrow 0$, то получим выражение, определяющее *мгновенную скорость* гомогенной реакции,

$$v_{\text{миг}} = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Совершенно безразлично, по каким из участвующих веществ оценивать скорость реакции, так как они связаны между собой стехиометрическими коэффициентами в уравнении химической реакции. Для реакции в общем виде



$$v = -\frac{1}{m} \frac{dc(\text{A})}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{dc(\text{B})}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dc(\text{C})}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dc(\text{D})}{dt},$$

где $c(\text{A})$, $c(\text{B})$, $c(\text{C})$ и $c(\text{D})$ – концентрации веществ А, В, С и D; m , n , p и q – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Важнейшими факторами, влияющими на скорость химических реакций, являются природа реагентов, их концентрация, температура и наличие катализатора.

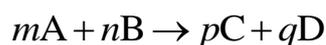
Основной закон химической кинетики

Необходимым условием химического взаимодействия между частицами является их столкновение. Электрические поля столкнувшихся частиц воздействуют друг на друга. Результатом таких воздействий может оказаться перегруппировка валентных электронов между атомами, что приведет к разрыву старых химических связей и возникновению новых. Поэтому скорость реакций должна быть пропорциональна числу соударений между реагирующими частицами. Количество соударений тем больше, чем выше концентрация реагирующих частиц.

Норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге в 1867 году опытным путем установили *закон действующих масс*^{*)}, который в настоящее время называют *основным законом химической кинетики*.

При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции



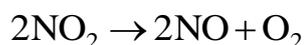
$$v = kc(A)^m c(B)^n,$$

где k – *константа скорости химической реакции*.

Величина k зависит от природы реагентов, температуры и от присутствия катализатора, но не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Константа скорости равна скорости реакции в случае, когда концентрация каждого из реагентов равна 1 моль/л.

Уравнение, выражающее зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, называется *кинетическим*. Например, реакции



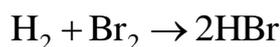
соответствует кинетическое уравнение

$$v = kc(\text{NO}_2)^2.$$

Закон действующих масс строго выполняется для реакций, протекающих в одну стадию. Подавляющее большинство реакций протекает через несколько элементарных стадий, к каждой из которых применим закон действующих масс. Самая медленная стадия является *лимитирующей*, т.е. определяет скорость реакции в целом.

Закон действующих масс помогает установить лимитирующую стадию реакции. Например:

^{*)} Другое название – закон **действия** масс.



Если бы эта реакция протекала в одну стадию, то ее скорость была бы пропорциональна произведению концентраций водорода и брома в первой степени

$$v = kc(\text{H}_2)c(\text{Br}_2).$$

Однако экспериментально установлено, что кинетическое уравнение содержит концентрацию брома в степени одна вторая

$$v = kc(\text{H}_2)c(\text{Br}_2)^{1/2}.$$

Оказывается, реакция протекает через три элементарные стадии:



Лимитирующей является вторая стадия, и, согласно закону действующих масс, скорость этой стадии пропорциональна концентрации брома в степени одна вторая ($\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \frac{1}{2}\text{H}_2$).

Применяя закон действующих масс к гетерогенным реакциям, концентрацию твердых веществ принимают за постоянную величину и не включают в кинетическое уравнение. Например:



Влияние температуры и природы реагентов на скорость реакции

Правило Вант-Гоффа

Я. Х. Вант-Гофф^{*)}, изучая зависимость скоростей химических реакций от температуры, в 1884 году сформулировал правило:

при повышении температуры на каждые десять градусов скорость большинства реакций возрастает в 2-4 раза.

Математически это правило выражается соотношением

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\Delta T/10},$$

^{*)} Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852–1911) – голландский химик, первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 г.).

где v_1 , v_2 , k_1 , k_2 – скорость и константа скорости химической реакции при температуре соответственно t_1 и t_2 , γ – температурный коэффициент скорости реакции (*коэффициент Вант-Гоффа*), принимающий значения от 2 до 4 в зависимости от природы реагентов, $\Delta t = t_2 - t_1$ – повышение температуры.

Столь значительное увеличение скорости химической реакции (на 200–400%) при возрастании температуры всего на 10° нельзя объяснить только увеличением числа столкновений реагирующих частиц, так как оно возрастает всего лишь на 1–2%. С другой стороны, общее число соударений частиц в химической системе чрезвычайно велико, и если бы каждое из них приводило к образованию продукта, то скорости всех реакций на много порядков превышали бы экспериментально наблюдаемые величины. Следовательно, далеко не каждое столкновение молекул является *эффективным*, т.е. заканчивается химическим взаимодействием.

Уравнение Аррениуса

Для эффективного соударения реагирующие частицы должны быть *активными*, то есть обладать достаточным запасом кинетической энергии. Можно предположить, что существует некоторое минимально необходимое для реакции значение энергии – *энергия активации*, величина которой зависит от природы реагентов.

При постоянном объеме концентрация реагентов не зависит от температуры, а значит, зависимость скорости химических реакций определяется температурной зависимостью их констант скоростей. Такую зависимость в 1889 г. экспериментально установил С. Аррениус^{*)}

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

где E_a – энергия активации, A – постоянная (формально равная константе скорости реакции при $E_a = 0$), e – основание натурального логарифма ($e = 2.71\dots$), R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Выражение (29) называется *уравнением Аррениуса*. Из этого уравнения следует, что чем выше температура и чем меньше энергия активации, тем выше скорость реакции. Экспоненциальная зависимость константы скорости от температуры объясняет большие значения температурных коэффициентов ($\gamma = 2\dots 4$) в правиле Вант-Гоффа.

Уравнение Аррениуса согласуется с молекулярно-кинетической теорией газов. Число активных соударений при данной температуре пропорционально общему числу столкновений и числу активных частиц. Число активных частиц подчиняется статистическому закону распределения Максвелла–Больцмана

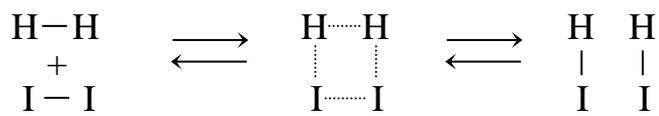
$$N_a = N_0 e^{-E_a/RT}, \quad (30)$$

где N_a – число активных молекул, N_0 – общее число молекул. Поэтому скорость реакции также пропорциональна экспоненциальному множителю $e^{-E_a/RT}$.

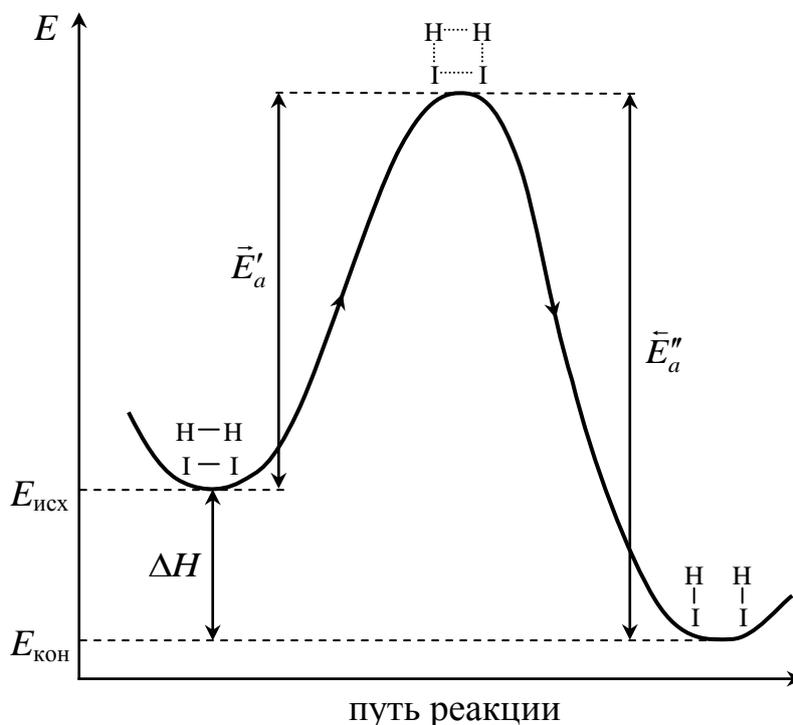
Исследования показывают, что старые химические связи в столкнувшихся активных молекулах полностью не разрушаются, а только ослабляются. Молекулы с ослабленными химическими связями переходят в нестабильное образование, называемое *активированным комплексом*. В активированном комплексе старые связи еще не разорваны до конца, а новые уже начали формироваться. Активированный комплекс существует $10^{-14} \dots 10^{-11}$ с и распадается либо на продукты, либо на исходные вещества

^{*)} Сванте Август Аррениус – шведский физико-химик, лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

активные \rightleftharpoons активированный \rightleftharpoons продукты
молекулы \leftarrow комплекс \leftarrow реакции



Активированный комплекс обладает более высокой энергией, чем молекулы исходных и конечных веществ. Как видно из диаграммы, энергия активации равна разности между энергией активированного комплекса и средней энергией реагирующих частиц:



Энергетическая диаграмма взаимодействия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$:

\bar{E}'_a и \bar{E}''_a – энергия активации прямой и обратной реакций;

ΔH – тепловой эффект реакции;

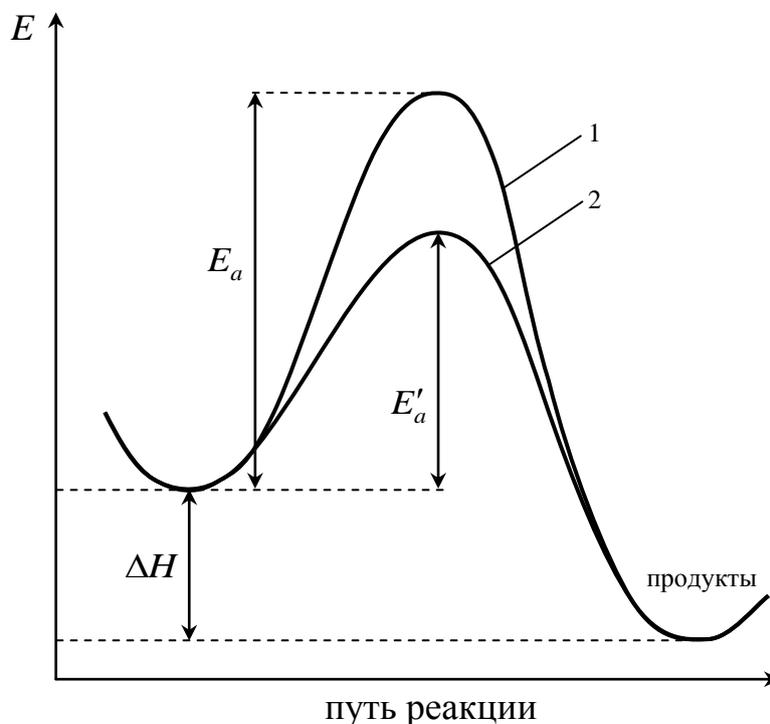
$E_{\text{еио}}$ и $E_{\text{еиі}}$ – исходная и конечная средняя энергия системы

С повышением температуры степень возрастания скорости реакции тем выше, чем больше её энергия активации. Поэтому реакции эндотермические с повышением температуры ускоряются в большей степени, чем экзотермические. В данном примере ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$) прямая реакция с повышением температуры ускоряется в меньшей степени, чем обратная, так как прямая – экзотермическая ($\Delta H < 0$), а обратная – эндотермическая ($\Delta H > 0$).

Катализ

Катализ – это изменение скорости химических реакций под действием веществ, количество и природа которых остаются неизменными в ходе реакции.

Катализатор^{*)} – это *нерасходуемый реагент*. Катализаторы обычно участвуют в образовании активированных комплексов лимитирующих стадий реакций. Эти комплексы обладают меньшей энергией, чем те, которые образуются без участия катализатора. Таким образом, катализаторы снижают энергию активации реакций:



Энергетическая диаграмма одной и той же реакции без катализатора (1, E_a) и в присутствии катализатора (2, E'_a)

Например, для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ без катализатора $E_a = 170$ кДж/моль, а в присутствии катализатора (платины) $E_a = 63$ кДж/моль.

Если катализатор находится в одной фазе с реагентами, то такой катализ называют *гомогенным*, а если в разных, то *гетерогенным*. Примером гомогенного катализа может служить нитрозный способ получения оксида серы (VI) – ангидрида серной кислоты:

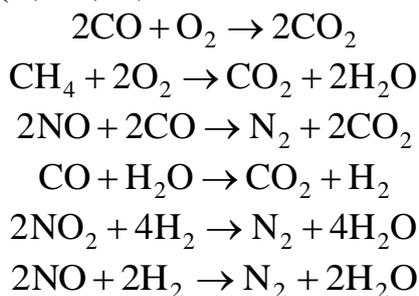
- 1) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$, основной процесс, из-за высокого значения E_a
 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ протекает очень медленно.
- 2) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, окисление катализатора NO, протекает быстро.
 $\text{K} + \text{B} \rightarrow \text{KB}$
- 3) $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$, взаимодействие промежуточного соединения

^{*)} Термин “катализатор” ввел в 1835 г. шведский химик Йёнс Якоб Берцелиус.

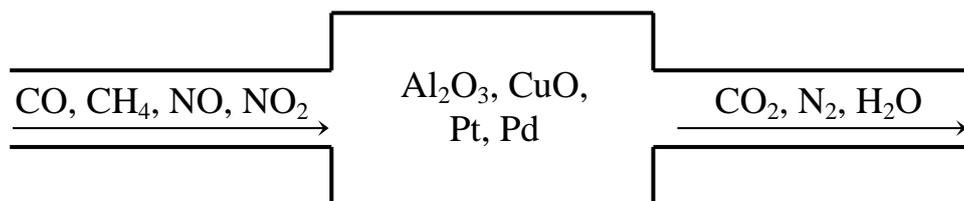
$KB + A \rightarrow AB + K$
ет

(NO₂) с одним из реагентов (SO₂), протекает
быстро с выделением катализатора.

Катализаторы обладают селективным (избирательным) действием и подбираются для того или иного процесса опытным путем. Этот подбор очень сложен. Так, для нейтрализации автомобильных выхлопных газов надо обеспечить окисление оксида углерода (II) и углеводородов и восстановление оксидов азота (II) и (IV):



Современные катализаторы нейтрализации выхлопных газов пока очень дороги – это мелкодисперсная смесь Al₂O₃, CuO, Pt и Pd:



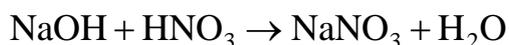
Катализаторы, замедляющие химические процессы, называют **ингибиторами**. В частности, ингибиторы находят широкое применение для борьбы с коррозией металлов.

Химическое равновесие. Константа равновесия

По направлению протекания химические реакции делятся на *необратимые* и *обратимые*.

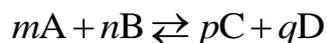
Необратимыми называют реакции, протекающие практически до конца, то есть до полного израсходования одного из реагентов.

Примером такой реакции является взаимодействие сильной кислоты с сильным основанием



Обратимыми называют реакции, которые при данных условиях протекают одновременно в двух взаимно противоположных направлениях.

Большинство химических реакций являются обратимыми. В общем виде обратимая реакция может быть представлена уравнением

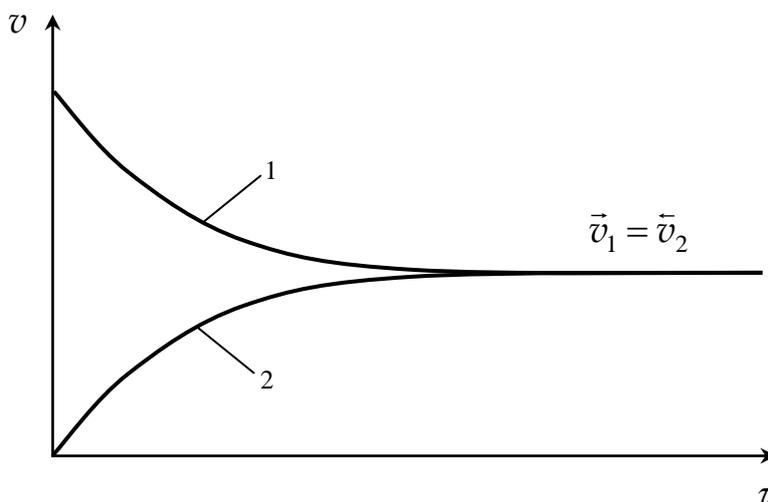


Согласно закону действующих масс кинетические уравнения прямой и обратной реакций имеют вид:

$$\bar{v}_1 = k_1 c(A)^m c(B)^n,$$

$$\bar{v}_2 = k_2 c(C)^p c(D)^q.$$

Пусть первоначально система состояла только из реагентов А и В. С течением времени концентрация этих веществ будет уменьшаться в результате взаимодействия, а концентрация продуктов С и D – увеличиваться. Соответственно, скорость прямой реакции \bar{v}_1 будет снижаться, а скорость обратной реакции \bar{v}_2 – возрастать. Неизбежно наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакции станут равными друг другу, то есть в системе установится химическое равновесие:



Изменение скоростей прямой (1) и обратной (2) реакций

Химическое равновесие – это такое состояние химической системы, при котором скорости взаимно противоположных реакций равны между собой.

При неизменных условиях химическая система может находиться в состоянии химического равновесия сколь угодно долго. Концентрации всех реагирующих веществ принимают постоянные значения и называются *равновесными*. Для удобства их обозначают с помощью квадратных скобок:

$$c(A)_{\text{равн}} \equiv [A], c(B)_{\text{равн}} \equiv [B], c(C)_{\text{равн}} \equiv [C], c(D)_{\text{равн}} \equiv [D].$$

Так как $\bar{v}_1 = \bar{v}_2$, то и правые части кинетических уравнений равны друг другу

$$k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q.$$

Выразив из этого уравнения *отношение констант скоростей прямой и обратной реакций* и обозначив его через новую постоянную K , называемую *константой равновесия*, получим

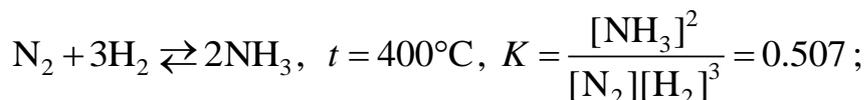
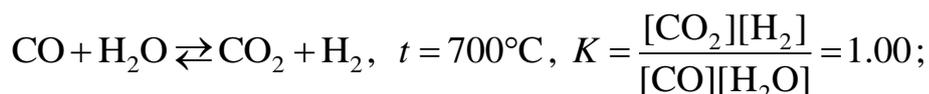
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}.$$

Это уравнение является математическим выражением закона действующих масс применительно к обратимым процессам. Как следует из данного выражения, константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ.

Константа равновесия количественно характеризует химическое равновесие и показывает, во сколько раз скорость прямой реакции при концентрации исходных веществ, равной 1 моль/л ($[A]=[B]=1$), больше скорости обратной реакции при той же концентрации продуктов ($[C]=[D]=1$).

Величина константы равновесия зависит от природы реагентов и температуры, но не зависит от исходных концентраций реагентов и присутствия катализатора. Катализатор в одинаковой степени влияет на величины k_1 и k_2 , поэтому их отношение не изменяется.

Константа равновесия определяет глубину протекания химического взаимодействия к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше величина K , тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции. Например:



Следует отметить, что химическое равновесие является частным случаем *динамического равновесия*, которое характерно для таких физических явлений, как плавление–кристаллизация или испарение–конденсация.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Изменение условий (температура, давление, концентрация), при которых система находится в состоянии химического равновесия ($\bar{v}_1 = \bar{v}_2$), приводит к неодинаковому изменению скоростей прямой и обратной реакций ($\bar{v}_1 \neq \bar{v}_2$), то есть к нарушению химического равновесия. При установлении новых условий через некоторое время в системе вновь наступает химическое равновесие.

Переход системы из одного состояния равновесия в другое называется *сдвигом* или *смещением равновесия*.

Если в процессе этого перехода растет концентрация продуктов, то говорят, что равновесие смещается *вправо*, а если увеличивается концентрация исходных веществ, то – *влево*. Направление смещения химического равновесия можно определить, руководствуясь **принципом Ле Шателье**^{*)}:

Если система, находящаяся в состоянии химического равновесия, подвергается какому-либо воздействию (изменение температуры, концентрации, давления), то равновесие смещается в направлении протекания той реакции, которая противодействует данному воздействию.

Практическое использование этого принципа рассмотрим на примере реакции



Влияние изменения температуры

Повышению температуры в системе противодействует эндотермическая реакция, а понижению – экзотермическая.

Следовательно, при повышении температуры в данной системе равновесие сместится влево (в направлении разложения аммиака), а при понижении – вправо (в направлении синтеза аммиака).

Влияние изменения давления

Повышению давления в системе противодействует реакция, протекающая с уменьшением числа молекул газообразных веществ, а понижению давления – реакция, протекающая с увеличением числа молекул газообразных веществ.

В данном примере при повышении давления равновесие сместится вправо, а при понижении – влево.

^{*)} Другое название – *принцип Ле Шателье–Брауна*. Французский физико-химик и металлург Анри Луи Ле Шателье сформулировал данный принцип в 1884 г., а немецкий физик, лауреат Нобелевской премии (1909 г.), Карл Фердинанд Браун дал его термодинамическое обоснование в 1887 г.

Если количество вещества газообразных компонентов системы не изменяется в ходе реакции, то изменение давления в системе не влияет на состояние равновесия.

Влияние изменения концентраций реагентов

Увеличению концентраций исходных веществ противодействует прямая реакция, а увеличению концентраций продуктов – обратная реакция.

В частности, вывод из данной системы аммиака или введение в систему дополнительных количеств водорода и азота приведет к смещению равновесия вправо. И наоборот, введение в систему NH_3 или вывод из системы N_2 и H_2 сместит равновесие влево.

Изменение давления в системе также равносильно одновременному изменению концентраций всех газообразных компонентов. В результате любого мгновенного изменения концентраций через некоторое время установится новое состояние равновесия, с другими равновесными концентрациями, но константа равновесия (если температура неизменна) сохранит прежнее значение.

Например, для рассматриваемой системы при 400°C константа равновесия имеет следующее значение:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = 0.507.$$

Как бы мы не изменяли давление в системе и концентрацию отдельных реагентов (N_2 , H_2 , NH_3), после установления динамического равновесия значения концентраций окажутся такими, что при подстановке в выражение для константы равновесия получим $K = 0.507$.

Тема 6

Растворы

1. Общая характеристика растворов
 - определение понятия “раствор”
 - истинные растворы и коллоидные
 - растворитель и растворенные вещества
2. Процесс образования растворов
 - растворение и выделение вещества из раствора как конкурирующие процессы
 - насыщенный, ненасыщенный и пересыщенный раствор
 - движущая сила растворения
3. Способы выражения состава растворов
 - понятие концентрации. Разбавленные и концентрированные растворы
 - массовая доля
 - объемная доля
 - молярная концентрация
 - молярная концентрация эквивалента
 - моляльная концентрация
 - мольная доля
4. Коллигативные свойства растворов
 - понятие идеального раствора
 - закон Рауля, эбуллиоскопия и криоскопия
 - осмос, осмотическое давление
 - отступления от законов Рауля и Вант-Гоффа

1. Общая характеристика растворов

***Растворами* называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.**

Растворы являются предельным случаем смесей веществ с высокой степенью измельчения (*дисперсности*). Главная особенность растворов состоит в том, что смешение веществ достигается на уровне структурных единиц – молекул, атомов или ионов.

В истинных растворах структурные единицы каждого компонента равномерно распределены по всему объему раствора.

В отличие от истинных, *коллоидные растворы* содержит микроскопические частицы какого-либо компонента, образующие самостоятельную фазу. Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными смесями.

По агрегатному состоянию различают растворы *твердые, жидкие и газообразные*. Примером твердого раствора является сталь (раствор углерода в железе), газообразного – воздух (смесь азота, кислорода, водяного пара, углекислого и инертных газов). Наибольшее распространение и практическое значение имеют жидкие растворы.

В растворах принято различать *растворитель* и *растворенные вещества*.

***Растворителем* называют компонент раствора, который находится в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор.**

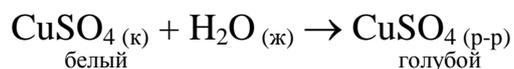
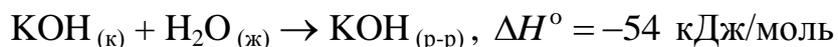
Если несколько компонентов и раствор находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то растворителем считается компонент, содержание которого наибольшее.

Химическая природа веществ в истинных растворах обычно сохраняется практически неизменной, однако взаимодействие растворенного вещества с растворителем иногда может приводить к образованию новых соединений.

На практике чаще всего растворителем является вода, поэтому в дальнейшем речь будет идти в основном о *водных растворах*.

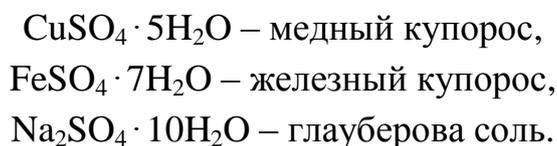
2. Процесс образования растворов

Растворение – это сложный физико-химический процесс, который обычно сопровождается тепловым эффектом, изменением объема (общий объем раствора обычно меньше суммы объемов веществ образовавших раствор), а иногда и изменением окраски. Например:



При растворении полярные молекулы воды вступают в электростатическое взаимодействие с молекулами или ионами растворяемого вещества. В раствор переходят структурные частицы растворяемого вещества, связанные слабыми межмолекулярными силами с фиксированным или переменным числом молекул воды. В результате образуется химическое соединение растворяемого вещества с водой. Такие соединения называют *гидратами*, а процесс их образования – *гидратацией*.

Гидраты чаще всего неустойчивы и разрушаются при выделении растворенного вещества из раствора. Но иногда взаимодействие растворенных частиц с водой настолько сильное, что при кристаллизации вещества часть гидратных молекул воды включается в структуру кристаллической решетки. Такие *кристаллические вещества, содержащие гидратную воду, называются кристаллогидратами*. Например:



Перешедшие в раствор гидратированные частицы, ударяясь о поверхность еще нерастворившегося твердого вещества, теряют гидратную воду и снова встраиваются в кристаллическую решетку.

Таким образом, одновременно протекают два противоположных процесса: процесс разрушения фазы растворяемого вещества под действием молекул растворителя (*процесс растворения*) и процесс возвращения растворенных частиц в фазу растворяемого вещества (*процесс выделения из раствора*).

В момент, когда скорости этих процессов становятся равными, в растворе устанавливается динамическое равновесие.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом, называется насыщенным.

При добавлении избытка растворяемого вещества в насыщенный раствор дальнейшего увеличения его содержания в растворе не происходит, так как за один и тот же промежуток времени одинаковое количество вещества успевает перейти в раствор и выделиться из него.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе при тех же условиях, называется ненасыщенным.

При добавлении избытка растворяемого вещества в ненасыщенный раствор его содержание в растворе начинает увеличиваться, вплоть до момента установления равновесия.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе при тех же условиях, называется пересыщенным.

Пересыщенные растворы являются термодинамически неустойчивыми (*метастабильными*) системами. Они образуются путем медленного приведения к текущим условиям растворов, полученных при повышенной температуре или давлении. При внешнем воздействии (добавление кристалла растворенного вещества, встряхивание, внесение инертных частиц –

катализаторов кристаллизации и т.д.) состояние неустойчивого равновесия нарушается. Начинается процесс выделения избытка растворенного вещества, его содержание в растворе снижается, пока в системе не устанавливается равновесие.

Движущей силой растворения является уменьшение энергии Гиббса системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Здесь энтальпийный фактор ΔH содержит два слагаемых:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2,$$

- 1) $\Delta H_1 > 0$ – теплота эндотермического процесса разрушения кристалла, который заключающийся в разрыве химических и межмолекулярных связей в растворяющемся веществе;
- 2) $\Delta H_2 < 0$ – *энергия гидратации*, то есть теплота, выделяющаяся в результате образования гидратов.

Энтропия растворения тоже представляет собой алгебраическую сумму двух слагаемых:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

- 1) $\Delta S_1 > 0$ – энтропия рассеяния самостоятельных частиц во всем объеме раствора (основное по вкладу слагаемое);
- 2) $\Delta S_2 < 0$ – понижение энтропии системы в результате образования гидратных комплексов из рассеянных частиц (второстепенное слагаемое).

Обычно при растворении твердых веществ $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс) и $\Delta S > 0$, а при растворении газов $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс) и $\Delta S < 0$. Поэтому повышение температуры способствует растворению большинства твердых веществ и снижает растворимость газов.

3. Способы выражения состава растворов

Свойства растворов определяются их составом. Важной особенностью растворов является монотонное изменение их свойств при варьировании состава в широких пределах. Количественным выражением состава служит концентрация раствора.

Концентрация – это относительное количественное содержание в растворе одного из компонентов.

Существуют понятия, приближенно характеризующие концентрацию. В частности, *разбавленными* называют растворы, в которых со-

держание растворенного вещества во много раз меньше содержания растворителя.

Соответственно, **концентрированными** называют растворы, в которых содержание растворенного вещества сопоставимо с содержанием растворителя.

Рассмотрим наиболее распространенные **способы выражения концентрации растворов**:

1. **Массовая доля** (ω) равна отношению массы компонента раствора к массе всего раствора и выражается либо в долях единицы, либо в процентах:

$$\omega(v - va) = \frac{m(v - va)}{m(p - pa)} \cdot 100\%$$

2. **Объемная доля** (φ) равна отношению объема компонента раствора к объему всего раствора, выражается в долях единицы или в процентах.

$$\varphi(V - va) = \frac{V(v - va)}{V(p - pa)} \cdot 100\%$$

Объемную долю обычно используют для выражения состава газовых смесей, а также растворов газов и жидкостей в жидкостях.

3. **Молярная концентрация** (c) (или *молярность*) равна отношению количества вещества компонента раствора к объему раствора:

$$c = \frac{\nu(v - va)}{V(p - pa)} = \frac{m(v - va)}{M(v - va) \cdot V(p - pa)}, \text{ моль / л}$$

где ν – количество вещества; M – молярная масса. Молярную концентрацию обычно выражают в *моль/л*. В тексте и на этикетках растворов для молярной концентрации часто используется условное обозначение буквой “М”. Например, запись “2М H₂SO₄” означает, что в одном литре такого раствора содержится 2 моль серной кислоты.

4. **Молярная концентрация эквивалента** (c_n) (или *нормальность*) равна отношению количества вещества *химического эквивалента* компонента раствора к объему раствора:

$$C_H = \frac{n(v-va)}{V(p-pa)} = \frac{m(v-va)}{M_3(v-va) \cdot V(p-pa)}, \text{ моль / л}$$

где v_3 – количество вещества химического эквивалента; M_3 – молярная масса химического эквивалента. Молярную концентрацию эквивалента традиционно выражают в *моль/л*. В тексте и на этикетках растворов используют условное обозначение буквами “н.” или “N”. Например, “2н. H₂SO₄” или “2N H₂SO₄” означает, что в литре этого раствора содержится 2 моль химического эквивалента серной кислоты ($\frac{1}{2}$ H₂SO₄).

5. **Моляльная концентрация** (c_m) (или *моляльность*) равна отношению количества вещества компонента раствора к массе растворителя, выраженной в килограммах:

$$c_m = \frac{\nu(v-va)}{m(p-ля)} = \frac{m(v-va)}{M(v-va) \cdot m(p-ля)}, \text{ моль / кг}$$

Единицей измерения моляльности является *моль/кг*. В тексте и на этикетках моляльная концентрация обозначается буквой “m”. Например, “2m H₂SO₄” означает, что в этом растворе на каждый килограмм воды приходится 2 моль серной кислоты.

6. **Молярная доля** (X) равна отношению количества вещества компонента раствора к суммарному количеству вещества всех компонентов, выражается в долях единицы:

$$X = \frac{\nu_i}{\sum_i^n \nu_i}$$

где ν_i – количество вещества i -го компонента, n – общее число компонентов раствора.

7. **Титр** (T) – отношение массы растворенного компонента (в г) к объему раствора (в мл):

$$T(v-va) = \frac{m(v-va)}{V(p-pa)}, \text{ г / мл}$$

4. Коллигативные свойства растворов

Простейшая (*физическая*) модель раствора представляет растворенное вещество как идеальный газ, между частицами которого отсутствуют силы притяжения и отталкивания, а взаимодействие возможно только за счет упругого соударения. Такой раствор называют *идеальным*. Эта мо-

дель не учитывает химическое взаимодействие между компонентами раствора, то есть предполагает энтальпийный фактор равным нулю. Тем не менее, некоторые физические свойства реальных растворов мало зависят от химической природы растворенных веществ, то есть близки к свойствам идеального раствора.

Свойства растворов, количественное проявление которых зависит от концентрации растворенных веществ, но не зависит от их природы, называют коллигативными.

К таким свойствам растворов относятся: давление насыщенного пара летучего компонента, температура кипения, температура замерзания, а также осмотическое давление.

Эбулиоскопия и криоскопия

Наиболее распространенным типом жидких растворов является двухкомпонентная система, образованная летучим растворителем и нелетучим растворенным веществом. В этом случае газовая фаза над раствором всегда содержит пар растворителя, находящийся в состоянии равновесия с фазой раствора. Такой пар называют **насыщенным**.

Закон Рауля (или *первый закон Рауля*):

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного нелетучего вещества:

$$\Delta p^{\circ} = p^{\circ} - p = p^{\circ} X ,$$

где p° – давление насыщенного пара чистого растворителя; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества; Δp° – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором; X – мольная доля нелетучего вещества в растворе.

При увеличении температуры давление пара летучих веществ возрастает за счет увеличения интенсивности теплового движения молекул. *Жидкость закипает при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению.* Очевидно, что присутствие в растворе нелетучего компонента равносильно уменьшению концентрации растворителя. Как следствие, уменьшается поток частиц растворителя, переходящих в пар из раствора.

Растворы нелетучих веществ закипают при более высокой, а замерзают (кристаллизуются) при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Явление повышения температуры кипения лежит в основе метода исследования растворов, называемого **эбулиоскопией**. На понижении температуры замерзания основан метод **криоскопии**. Эти два метода исполь-

зуются для определения молекулярной массы растворенных веществ и других физико-химических характеристик.

Из закона Рауля вытекает *следствие* (или *второй закон Рауля*):

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T^{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{зам}} - T_{\text{раствора}}^{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m = K_{\text{кр}} \frac{m_{\text{в}}}{M \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Delta T^{\text{кип}} = T_{\text{раствора}}^{\text{кип}} - T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_m$$

где $\Delta T^{\text{кип}}$ и $\Delta T^{\text{зам}}$ – повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем; $K_{\text{кр}}$ и $K_{\text{эб}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая константы, которые соответственно показывают, на сколько градусов ниже замерзает и на сколько градусов выше закипает одномоляльный раствор по сравнению с чистым растворителем.

Значения $K_{\text{кр}}$ и $K_{\text{эб}}$ зависят только от природы растворителя. Таким образом, уравнения для и не содержат величин, зависящих от природы растворенного вещества. Однако законы Рауля достаточно точно выполняются только для разбавленных растворов.

Явление понижения температуры замерзания растворов используется для производства *антифризов*, то есть жидкостей с низкой температурой замерзания, применяемых в системе охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Наиболее распространение получили антифризы на основе водных растворов этиленгликоля.

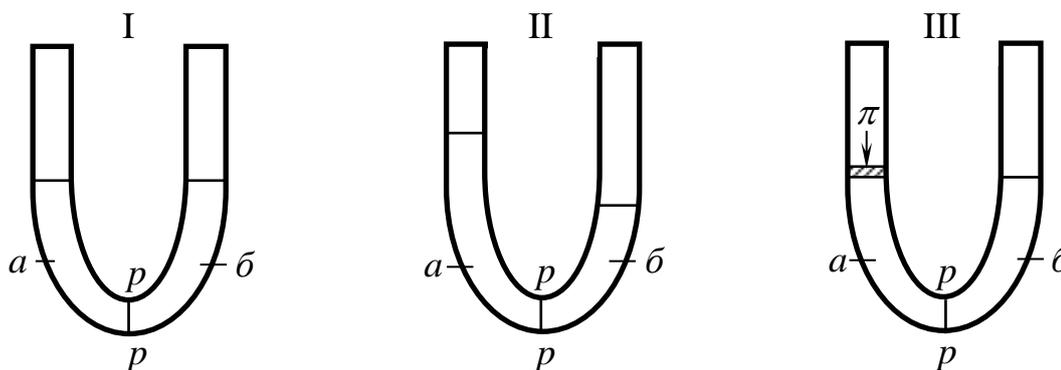
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – двухатомный спирт. Это ядовитая жидкость без цвета и запаха со сладковатым вкусом. Ее плотность при 15°C равна 1.12 кг/л , температура кипения 197.5°C и температура замерзания -12°C .

Варьируя моляльную концентрацию этиленгликоля, можно получить антифризы с температурой замерзания от 0 до -75°C . На практике распространены две марки антифриза – с температурами замерзания -40°C (марка “40”) и -65°C (марка “65”). В качестве антикоррозионных добавок используются различные вещества, например, гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 . Часто используют концентрат, из которого путем смешивания с дистиллированной водой можно приготовить антифриз с требуемой температурой замерзания.

Осмос. Осмотическое давление

Явление осмоса непосредственно связано с диффузией. Диффузия в растворах – это самопроизвольное хаотическое перемещение частиц растворителя и частиц растворенного вещества, которое приводит к выравниванию концентрации растворенного вещества во всем объеме раствора. В растворах частицы каждого рода преимущественно (согласно теории вероятности) перемещаются из мест большего в места меньшего их скопления. Результаты таких перемещений является равномерное распределение каждого вида частиц во всем объеме раствора. Картина существенно меняется, если раствор и растворитель или растворы разных концентраций разделены полупроницаемой мембраной. Главным свойством таких мембран является их проницаемость для молекул растворителя и непроницаемость для частиц растворенного вещества.

Пусть колена U-образной трубки разделены полупроницаемой мембраной. В левое колено (*a*) поместим раствор сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$), а в правое (*б*) чистую воду. Уровень жидкости в обоих коленах одинаковый. Через полупроницаемую мембрану *p-p* могут диффундировать только молекулы воды, а для молекул сахара эта мембрана служит непреодолимым барьером:



Осмос – это явление преимущественно односторонней диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану.

Увеличение разности уровней жидкости в коленах трубки приводит к росту давления на полупроницаемую мембрану со стороны раствора сахара (колено *a*). Повышение этого давления все более будет препятствовать проникновению молекул воды из правого колена трубки в левое и способствовать их диффузии в противоположном направлении. Поэтому через некоторое время установится динамическое равновесие: число молекул воды (растворителя), диффундирующих через полупроницаемую мембрану в обоих направлениях в единицу времени, станет одинаковым. Уровень жидкости в обоих коленах трубки перестанет изменяться. Осмос прекратится.

Теперь мысленно проде­лаем тот же опыт, но по­верх­ность раствора (в левом колене) на­крыта “невесомым” герметично при­ле­гающим к стенкам и сколь­зящим по ним без трения поршнем. По мере того, как поршень бу­дет подниматься вверх, бу­дем на него помещать раз­новесы, переме­щающие его в исходное со­стояние.

Наконец, наступит момент, когда уровни жидкости перестанут изме­няться, то есть осмос прекратится. То *минимальное давление*, которое надо при­ложить со стороны раствора, от­деленного полупроницаемой мем­браной от чистого растворителя (или от менее кон­центрированного раствора) является *количественной характеристикой осмоса* и называется *осмотическим давлением*.

Величина осмотического давления определяется *законом Вант-Гоффа*:

Осмотическое давление раствора на полупроницаемую мембрану равно такому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось бы в газообразном состоянии и занимало бы тот же объем, что и раствор.

Это означает, что осмотическое давление может быть вычислено по уравнению Клапейрона-Менделеева:

$$\pi V = \nu RT,$$

где π – осмотическое давление; V – объем, занимаемый раствором; ν – число молей растворенного вещества; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Имея в виду, что $\nu/V = c$ – молярная концентрация раствора, получим:

$$\pi = cRT.$$

Из этого уравнения видно, что величина осмотического давления при данной температуре зависит от молярной концентрации растворенных частиц и не зависит от их природы.

Растворы, обладающие одинаковым осмотическим давлением называют изотоническими. Раствор с большим осмотическим давлением *гипертоничен* по отношению к раствору с меньшим осмотическим давлением, а последний *гипотоничен* по отношению к первому. Осмос играет важную роль в биологических процессах, так как живая клетка окружена полупроницаемой мембраной. Так, благодаря осмосу влага из земли всасывается корнями и распределяется по стеблю (стволу) растения. Почвенный раствор гипотоничен по отношению к внутриклеточным растворам: вода из почвы за счет осмоса поступает в клетки растений. Известно, что на солончаках (очень засоленных почвах) растения засыхают, т.к. почвенный

раствор является гипертоническим по отношению к внутриклеточному раствору и влага из клеток растений за счет осмоса поступает в почву. Гипертонические растворы сахара (сироп) и соли (рассол) широко используются для консервирования продуктов, так как вызывают обезвоживание микроорганизмов. Проникновение воды в клетку повышает внутриклеточное давление, вызывая определенное напряжение и упругость всего растения (состояние *тургора*). Если вода за счет осмоса наоборот поступает из клеток растения в окружающую среду, то клетки сморщиваются, растение теряет тургор. Это состояние растения называют *плазмолизом*.

Отступления от законов Рауля и Ван-Гоффа

Закономерности проявления коллигативных свойств растворов основаны на допущении: число растворенных частиц (молекул, формульных единиц) равно числу молекул перешедших в растворенное состояние. Экспериментальная проверка законов Рауля и Ван-Гоффа показала, что они справедливы для разбавленных растворов многих веществ. Однако, встречаются вещества, растворы которых проявляют существенные отклонения от этих законов.

В частности, для растворов электролитов значения коллигативных свойств оказываются сильно завышенными по сравнению с ожидаемыми. Причину этого явления объясняет теория электролитической диссоциации.

Тема 7

Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация

1. Основные понятия и положения теории электролитической диссоциации
 - понятия “ион”, “электролит”, “электролитическая диссоциация”
 - основные положения теории Аррениуса
 - причины и механизм электролитической диссоциации в растворе
 - сила электролитов; степень и константа электролитической диссоциации
 - растворы сильных электролитов; активность и коэффициент активности
2. Основные классы соединений с точки зрения теории электролитической диссоциации
 - кислоты
 - основания
 - амфотерные гидроксиды
 - соли
3. Реакции обмена в растворах электролитов
 - условия необратимости ионных реакций обмена
 - ионные уравнения реакций
4. Диссоциация воды
 - ионное произведение воды
 - водородный и гидроксильный показатели
 - буферные растворы
5. Гидролиз солей
 - типы гидролиза
 - основные случаи обратимого гидролиза
 - константа и степень гидролиза

1. Основные понятия и положения теории электролитической диссоциации

Ионами называются атомы или молекулы, имеющие электрический заряд.

Электролитами называют сложные вещества, способные проводить электрический ток в растворе или расплаве.

Ионы содержатся в твердых и жидких веществах с ионным типом связи, а также образуются при распаде (диссоциации) некоторых веществ с полярной ковалентной связью при растворении. Именно такие вещества относятся к электролитам. Благодаря наличию свободных носителей заряда растворы и расплавы электролитов являются проводниками электрического тока.

Электролитическая диссоциация - процесс распада нейтральных молекул на ионы при растворении или плавлении.

Типичными электролитами являются кислоты, основания и соли. Коллигативные свойства растворов этих веществ всегда оказываются выше теоретически рассчитываемых. Поскольку величины коллигативных свойств растворов пропорциональны концентрациям растворенных веществ, то очевидно, что в растворах электролитов фактическая концентрация растворенных частиц выше теоретической концентрации исходных молекул.

Ван-Гофф в уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов для электролитов ввел поправочный коэффициент i – изотонический коэффициент:

$$\pi = i \cdot cRT,$$

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K_{кр} c_m,$$

$$\Delta T_{кип} = i \cdot K_{эб} c_m.$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз фактическая концентрация растворенных частиц больше теоретической. Оказалось, что величина i зависит как от природы электролита, так и от его концентрации. Так, для растворов солей по мере их разбавления изотонический коэффициент стремится к целым числам 2, 3, 4. Например, $i \rightarrow 2$ для растворов NaCl, KCl, KNO₃.

Зависимость изотонического коэффициента хлорида калия от моляльности его водного раствора при 18°C

Моляльность раствора KCl, моль/л	2	1	0.1	0.01
Изотонический коэффициент	1.71	1.76	1.86	1.94

В отличие от водных растворов, чистые, безводные соли, основания и кислоты при комнатной температуре не проводят электрический ток. Чистая вода тоже практически не проводит электрический ток.

Основоположник **теории электролитической диссоциации** С. Аррениус предположил, что при растворении в воде молекулы кислот,

оснований и солей распадаются на несколько противоположно заряженных ионов. Это предположение одновременно объясняло и завышенные значения коллигативных свойств и способность растворов электролитов проводить электрический ток.

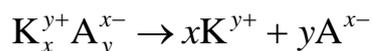
Основные положения теории Аррениуса заключаются в следующем:

- 1) Электролиты при растворении в воде диссоциируют, образуя смесь положительно и отрицательно заряженных ионов. Сумма зарядов ионов в растворе равна нулю.
- 2) Ионы в растворе пребывают в состоянии неупорядоченного теплового движения, но при наложении постоянного электрического поля приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (**катионы**), а отрицательно заряженные – к аноду (**анионы**).
- 3) Электролитическая диссоциация есть процесс обратимый – наряду с распадом молекул на анионы (**диссоциацией**) происходит объединение ионов в молекулы (**ассоциация**).

Причины и механизм электролитической диссоциации

Теория Аррениуса не объясняла причину распада электролитов на ионы. В дальнейшем было установлено, что электролитическая диссоциация является результатом гидратации. Возможность и степень распада вещества на ионы под действием молекул растворителя определяется природой растворенного вещества и растворителя. Электролитической диссоциации подвергаются ионные соединения и молекулярные соединения с полярным типом связи в полярных растворителях.

Механизм растворения ионных соединений ничем не отличается от их диссоциации. Расположение на поверхности кристалла ионы электростатически взаимодействуют с полярными молекулами воды. В результате таких дипольных взаимодействий гидратированные ионы кристалла переходят в раствор до его насыщения. В растворах ионных соединений молекулы отсутствуют. Поэтому уравнения диссоциации таких соединений записываются как для необратимых процессов



где $K_x^{y+} A_y^{x-}$ – условная молекула (формульная единица) ионного соединения в растворе; x, y – стехиометрические индексы; $x-, y+$ – заряды ионов.

Электролитическая диссоциация полярных молекул осуществляется благодаря диполь-дипольным взаимодействиям. В результате молекула электролита поляризуется (центры положительного и отрицательного за-

рядов расходятся). Молекулы, для которых степень поляризации достигает критической величины, распадаются на гидратированные ионы. Находясь в непрерывном тепловом движении, гидратированные ионы при столкновении могут образовывать молекулы. Поэтому для большинства полярных молекул электролитическая диссоциация есть процесс обратимый.

Сила электролитов. Степень и константа электролитической диссоциации

Силой электролита является его способность к электролитической диссоциации.

Электролиты, которые в растворе находятся преимущественно в диссоциированной форме, называются **сильными**. Электролиты, в растворе которых явно преобладает недиссоциированная (молекулярная) форма, называются **слабыми**.

Степень электролитической диссоциации (α) – отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к исходному числу растворенных молекул данного электролита:

$$\alpha = \frac{c_{дис}}{c}$$

Эта величина выражается в долях единицы или в процентах

$$\alpha_{\%} = \alpha \cdot 100 \%$$

Степень электролитической диссоциации характеризует силу электролитов (сравнивают растворы равной концентрации, обычно $c_i = 0.1$ моль/л), и для сильных электролитов приближается к единице ($\alpha \geq 0.3$). Слабые электролиты лишь частично распадаются на ионы и для них. Обычно к слабым электролитам относят вещества с величиной $\alpha < 0.03$, а при $\alpha = 0.03 \dots 0.3$ говорят об электролитах средней силы. Степень диссоциации зависит от концентрации раствора и его состава, поэтому такая классификация довольно условна.

Сильными электролитами являются практически все соли, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые неорганические кислоты (HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, H₂CrO₄).

К слабым электролитам относятся большинство органических кислот, некоторые неорганические кислоты (HCN, H₂S, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₃BO₃), многие малорастворимые гидроксиды, гидроксид аммония NH₄OH, вода H₂O.

Рассматривая электролитическую диссоциацию как обратимый процесс, можно характеризовать ее величиной **константы диссоциации** K ,

которая представляет собой константу равновесия данного процесса. Например, для диссоциации слабой азотистой кислоты



константа диссоциации равна:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

Истинная (термодинамическая) константа диссоциации не зависит от концентрации веществ и является более точной характеристикой силы электролита, чем степень диссоциации. Высокие ее значения ($K > 10^{-2}$) соответствуют сильным электролитам, а низкие ($K, 10^{-4}$) – слабым.

Константа и степень электролитической диссоциации бинарного электролита связаны между собой соотношением

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha},$$

известным как *закон разбавления Оствальда*.

Как следует из этого соотношения, степень диссоциации возрастает при уменьшении концентрации. Для очень слабых электролитов ($\alpha \rightarrow 1$) получим

$$1 - \alpha \approx 1$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_a / c}$$

То есть в первом приближении степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации.

Для ионных соединений, таких как соли, понятие константы диссоциации не имеет строгого смысла, так как в этих веществах ионы существуют изначально, а не образуются при диссоциации. Кроме того, в растворах ионных соединений отсутствует молекулярная форма. Наблюдаемая (кажущаяся) величина константы диссоциации в растворах ионных соединений зависит от концентрации. Для сильных электролитов молекулярной природы константа диссоциации очень велика и также зависит от концентрации.

Растворы сильных электролитов. Активность и коэффициент активности

Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы. Их истинная степень диссоциации не зависит от концентрации раствора. В то же время на свойства растворов сильных электролитов большое

влияние оказывают электростатическое взаимодействие между ионами. С ростом концентрации уменьшается число молекул воды в гидратных оболочках ионов, уменьшается расстояние между противоположными ионами, соответственно, возрастает взаимное электростатическое притяжение. В результате увеличивается вероятность образования ионных ассоциатов. Ионные ассоциаты отличаются от молекул большей длиной связи и малой устойчивостью.

Процесс ассоциации снижает кажущуюся концентрацию ионов в растворе. Поэтому для растворов сильных электролитов вводится понятие *эффективной концентрации* или **активности** (a), которая связана с истинной концентрацией соотношением:

$$a = f \cdot c$$

где f – **коэффициент активности** (кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов).

Коэффициент активности отражает все взаимодействия между ионами в растворе. Чем слабее эти взаимодействия, тем ближе значение f к единице. В предельно разбавленных растворах $f = 1$ и активность равна истинной концентрации: $\lim_{c \rightarrow 0} a = c$.

2. Основные классы соединений с точки зрения теории электролитической диссоциации

Кислоты

Для водных растворов кислот, независимо от их природы, характерны ряд общих свойств:

- 1) способность вступать во взаимодействие с любым основанием с образованием воды и соли;
- 2) способность взаимодействовать с некоторыми металлами с выделением водорода;
- 3) способность изменять одинаковым образом окраску индикаторов: лакмус приобретает красный цвет, метилоранж – розово-красный, фенолфталеин остается бесцветным;
- 4) кислый вкус.

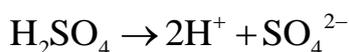
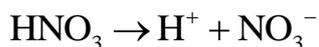
Очевидно, что причиной такого сходства является наличие в растворе любой кислоты одних и тех же частиц, которым присущи перечисленные свойства.

В молекуле кислоты электроположительной составляющей являются поляризованные атомы водорода, соединенные ковалентной полярной связью с электроотрицательной составляющей – кислотным остатком. При электролитической диссоциации молекулы кислот распадаются на поло-

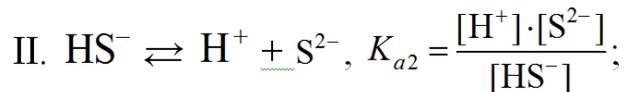
жительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков.

Кислоты – это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода H^+ .

Сильные кислоты диссоциируют практически необратимо, в одну ступень



Слабые – обратимо и по ступеням, число которых определяется их основностью. При этом каждая ступень характеризуется собственным значением константы диссоциации^{*)}



Отщепление каждого последующего катиона водорода происходит с большим трудом, так как заряд диссоциирующей частицы возрастает от ступени к ступени. Поэтому $K_{a1} > K_{a2}$

В то время как ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, анионы кислотных остатков определяют специфические свойства кислот.

Основания

Водные растворы оснований также проявляют общие свойства:

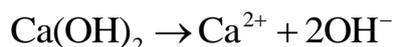
- 1) взаимодействуют с любой кислотой с образованием соли и воды;
- 2) одинаково изменяют окраску индикаторов: лакмус окрашивают в синий цвет, метилоранж – в желтый, фенолфталеин – в малиновый;
- 3) придают коже “мылкость”.

Все эти свойства обусловлены гидроксид-ионами OH^- , которые образуются при электролитической диссоциации оснований.

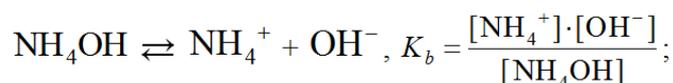
^{*)} Для кислот K называют константой кислотности и обозначают K_a .

Основания – это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве анионов образуются только ионы гидроксида OH^- .

Сильные основания диссоциируют необратимо и полностью в одну ступень



Слабые – обратимо и по ступеням, число которых равно *кислотности* основания, и каждой соответствует собственное значение константы диссоциации^{*)}



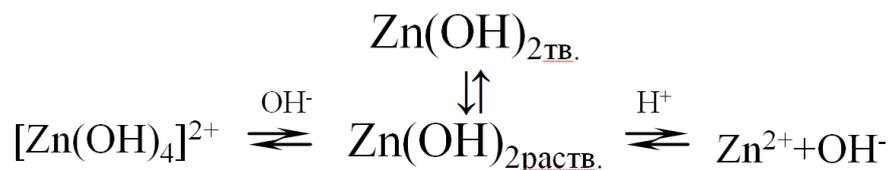
Так же, как и для кислот, константы последовательной диссоциации оснований уменьшаются от ступени к ступени: $K_{b1} > K_{b2}$

Таким образом, гидроксид-ионы являются носителями основных свойств, а катионы основных остатков обуславливают специфические свойства оснований.

Амфотерные гидроксиды

Амфотерные гидроксиды – это электролиты, способные диссоциировать как по типу кислоты, так и по типу основания.

Все амфотерные гидроксиды плохо растворимы в воде и являются слабыми электролитами. Тем не менее, растворенная в воде часть амфолита, находящаяся в равновесии с твердой фазой, способна диссоциировать с образованием кислотных и основных остатков:



^{*)} Для оснований K называют *константой основности* и обозначают K_b .

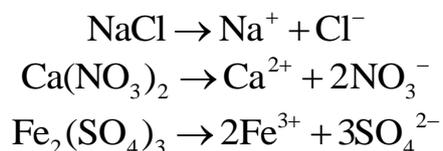
В зависимости от характера среды равновесие смещается в ту или иную сторону. Например, в кислой среде (т. е. в присутствии избытка катионов H^+) протекает диссоциация по основному типу, с образованием катионов металла. В щелочной среде (избыток ионов OH^-) преобладает диссоциация по кислотному типу, с образованием комплексных гидроксоанионов.

Соли

Соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются катионы основных остатков и анионы кислотных остатков.

Ионов, общих для всех солей, не существует. Поэтому нет и общих для растворов всех солей свойств.

Все соли являются сильными электролитами и при растворении полностью диссоциируют



3. Реакции обмена в растворах электролитов

Реакции обмена – это реакции, в ходе которых реагенты обмениваются своими составными частями без изменения степени окисления элементов.

В растворах электролитов наиболее химически активными частицами являются ионы. Поэтому реакции между электролитами в растворе – это фактически реакции между определенными сортами ионов.

Реакция ионного обмена необратима, если из ионов образуется:

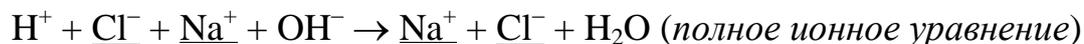
- 1) малорастворимое вещество, которое выводится из зоны реакции в форме осадка;
- 2) летучее в условиях реакции вещество, которое удаляется из зоны реакции в виде газа или пара;
- 3) малодиссоциированное вещество (слабый электролит) или сложный ион.

Достаточно соблюдение хотя бы одного из перечисленных условий, чтобы исходные вещества практически полностью превращались в продукты реакции^{*)}.

Сущность происходящего взаимодействия лучше отражается записью уравнений реакций в ионно-молекулярной форме (**ионные уравнения**). При такой записи следуют общему правилу: *все сильные и одновременно хорошо растворимые электролиты представляются полностью диссоциированными*, а все остальные реагенты – в молекулярной форме. Часто ионно-молекулярные уравнения называют просто ионными уравнениями.

Примеры практически необратимых реакций:

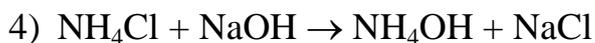
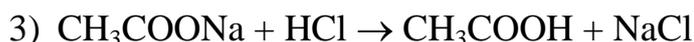
Образование слабых электролитов.



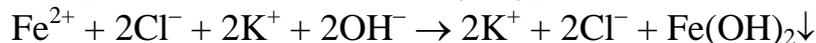
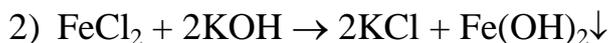
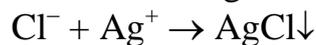
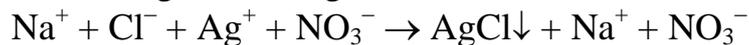
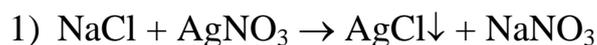
Очевидно, что ионы Na^+ и Cl^- участия в реакции не принимают, так как без изменений присутствуют среди реагентов и продуктов. Сокращая одинаковые ионы в обеих частях уравнения, получим



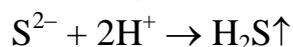
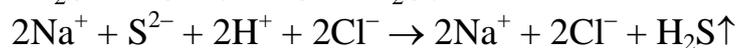
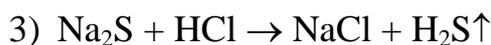
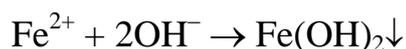
То, что сущность обеих реакций одна и та же ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) подтверждается их одинаковым тепловым эффектом: $\Delta H = 57.6$ кДж/моль.



Образование малорастворимых веществ.



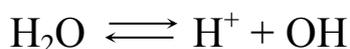
^{*)} Впервые правило о протекании реакций до конца при образовании газа, малорастворимого вещества или воды было сформулировано французским химиком Клодом Луи Бертолле (1748–1822).



Если слабые электролиты или малорастворимые вещества имеются не только среди продуктов, но и среди исходных веществ, то реакция является в той или иной мере обратимой. В этом случае равновесие смещается в направлении образования *наиболее слабых электролитов* или *наименее растворимых веществ*.

4. Диссоциация воды

Вода является очень слабым электролитом. Процесс диссоциации воды описывается следующим уравнением:



Тогда константа диссоциации $K(\text{H}_2\text{O})$ воды будет равна:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Преобразование этого выражения даёт:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Экспериментально установлено, что $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \cdot 10^{-16}$ при 22°C. Так как степень диссоциации воды крайне мала, то можно считать, что концентрация её молекул – величина постоянная.

Один литр воды имеет массу 1000 г, тогда равновесная концентрация воды в воде будет равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1000\text{г}}{18\text{г} / \text{моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль} / \text{л}$$

Подставив числовые значения в уравнение, получим:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2$$

Произведение равновесных концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах при определённой температуре есть величина постоянная и называется **ионным произведением воды** (K_w).

Так как ионное произведение воды есть величина постоянная, то увеличение содержания в растворе одного из составляющих его ионов (H^+ или OH^-) ведёт к соответствующему снижению содержания концентрации другого.

Характер среды (или *реакция среды*) водных растворов определяется соотношением концентраций катионов водорода и гидроксид-анионов:

- 1) Среда называется **нейтральной**, если концентрация носителей кислых свойств равна концентрации носителей основных свойств. Из выражения для ионного произведения воды следует, что в нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} \approx 10^{-7}$ моль/л.
- 2) Среда называется **кислой**, если концентрация катионов водорода превышает концентрацию гидроксид-анионов: $[H^+] > [OH^-]$. В этом случае $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.
- 3) Среда называется **щелочной**, если концентрация катионов водорода меньше концентрации гидроксид-анионов: $[H^+] < [OH^-]$. В этом случае $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л.

На практике использовать значения концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ неудобно, так как они могут изменяться в очень широких пределах ($10^{-15} \dots 10^1$ моль/л). Поэтому для количественной характеристики реакции среды используют логарифмическое выражение этих концентраций:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ (водородный показатель),}$$

$$pOH = -\lg[OH^-] \text{ (гидроксильный показатель).}$$

Прологарифмировав выражение для K_w , можно установить связь между водородным и гидроксильным показателями:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$$

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

Значения pH и pOH изменяются в диапазоне $-1 \dots 15$. Они характеризуют реакцию среды следующим образом:

- 1) нейтральная среда: $pH = pOH = 7$,
- 2) кислая среда: $pH < 7$ ($pOH > 7$),
- 3) щелочная среда: $pH > 7$ ($pOH < 7$).

На практике для точных измерений pH пользуются приборами, называемыми pH -метрами или иономерами. Для приблизительной оценки pH служит специальная индикаторная бумага.

Характер среды оказывает большое влияние на протекание многих химических и биохимических реакций в водных растворах. Так, большинство биологических процессов протекают в средах с $pH = 4 \dots 8$. В почвенных растворах при $pH < 4$ накапливаются ионы алюминия, железа и других элементов в концентрациях, вредных для растений. При значениях $pH > 8$ вредное влияние на растения оказывают гидроксид-ионы OH^- . Нормальное значение водородного показателя крови составляет

7.35...7.45, желудочного сока – 0.9...1.1. Отклонения от этих показателей свидетельствует о нарушении обмена веществ.

Некоторые химические системы обладают способностью сохранять определенное значение водородного показателя при воздействии небольших количеств кислоты или щелочи. В таких случаях говорят о *буферном действии*.

Буферные растворы – это растворы, величина *pH* которых существенно не изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи, а также при разбавлении.

Буферные растворы содержат компоненты, диссоциирующие с образованием одноимённых ионов, но отличающиеся по степени диссоциации.

По химическому составу буферные смеси бывают нескольких видов.

1. Смесь слабой кислоты и её соли, например,
ацетатная ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).
2. Смесь слабого основания и его соли, например,
аммиачная ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).
3. Смесь двух кислых солей, например,
фосфатная ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).
4. Смесь кислой и средней солей, например,
карбонатная ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

По характеру среды буферные смеси делят на *кислые* и *основные*:

Кислая буферная смесь:

Смесь слабой кислоты и её соли, например:

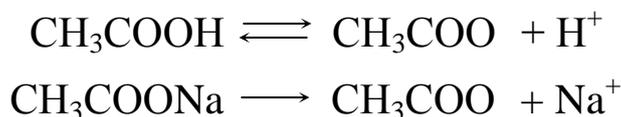


Основная буферная смесь:

Смесь слабого основания и его соли, например:

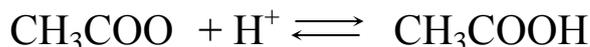


Механизм буферного действия заключается в том, что при добавлении в буферный раствор сильной кислоты или щёлочи его компоненты связывают ионы H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения. Рассмотрим это на примере ацетатной буферной смеси. Компоненты буферной смеси диссоциируют согласно уравнениям:

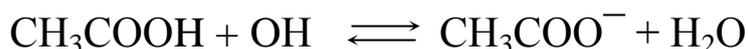


Ацетат натрия как соль является сильным электролитом и диссоциирует полностью. Действие одноимённого ацетат-иона подавляет диссоциацию слабого электролита – уксусной кислоты. Таким образом, концентрация ацетат-ионов в растворе определяется только диссоциацией соли, а уксусная кислота находится практически в недиссоциированном виде. Если к данной смеси добавить раствор сильной кислоты, то образующиеся ионы

H^+ , взаимодействуя с ацетат-ионами, связываются в малодиссоциированное соединение – уксусную кислоту:



Если к раствору добавить раствор щёлочи, то ионы OH^- взаимодействуют с тем небольшим количеством ионов H^+ , которые образуются при диссоциации уксусной кислоты, с образованием некоторого количества ацетат-ионов и воды:



Как уксусная кислота, образующаяся при добавлении в раствор H^+ -ионов, так и вода, образующаяся при добавлении OH^- -ионов, являются слабыми электролитами. Связывание ионов H^+ и OH^- компонентами буферной смеси предотвращает резкие изменения рН системы.

Несмотря на подавление диссоциации уксусной кислоты ацетат-ионами соли, величина рН раствора всё же определяется степенью диссоциации кислоты в буферной смеси. Запишем уравнение для константы диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Так как уксусная кислота практически недиссоциирована, то можно принять, что концентрация её молекул практически равна общей концентрации кислоты $[CH_3COOH] = c_{к-ты}$. В этом случае концентрация ацетат-ионов равна концентрации соли $[CH_3COO^-] = c_{соли}$.

После подстановки этих данных в уравнение и математических преобразований получим:

$$pH = pK_{к-ты} - \lg \frac{c_{к-ты}}{c_{соли}}$$

где величина $pK_{к-ты} = -\lg K_a$, называемая *силовым показателем*.

Аналогичным образом можно показать, что для смеси, содержащей слабое основание и его соль, расчёт рН может быть приведён по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{c_{осн}}{c_{соли}}$$

Таким образом, значение рН, создаваемое буферными смесями, зависит от силового показателя слабого электролита, входящего в состав смеси и от соотношения концентраций компонентов. Так как при разбавлении смеси концентрации компонентов изменяются одинаково, то разбавление практически не влияет на величину рН.

Буферное действие может проявляться в определённых пределах. Характеристикой буферных растворов является буферная ёмкость. **Буферная ёмкость** выражается количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на 1. Буферная ёмкость тем больше, чем выше концентрация компонентов, образующих буферную смесь. Если сместить рН буферной смеси более чем на единицу, то происходит её разрушение.

Каждая буферная смесь характеризуется пределом, в котором может быть использована. Так пределы действия ацетатной буферной смеси находятся при рН=4-6; формиатной – рН=3-5; аммонийной – рН=8-10; фосфатной – рН=6-8.

5. Гидролиз солей

Гидролизом называется обменное взаимодействие различных веществ с водой.

Соль и вода – продукты реакции нейтрализации. Следовательно, реакции гидролиза солей – это реакции обратные реакциям нейтрализации. Гидролиз возможен, если конечным продуктом реакции соли с водой является слабый электролит – *слабая кислота* или *слабое основание*.

Особенность взаимодействия солей с водой в том, что все соли в водном растворе практически полностью диссоциированы на ионы. В реакцию с водой вступают только ионы, являющиеся остатками слабых кислот или оснований. Они частично связывают продукты диссоциации воды (H^+ и OH^-) в слабые электролиты.

Гидролиз солей – это реакция обмена между ионами соли и диссоциирующими молекулами воды, в результате которой образуются слабые электролиты.

Гидролиз может быть *обратимым* и *необратимым*. Признаком необратимого гидролиза является выделение малорастворимого или газообразного продукта реакции. При этом различают *полный* и *неполный* гидролиз. Полный гидролиз завершается образованием исходных для соли кислоты и основания. Неполный (частичный) гидролиз приводит к образованию кислых или основных солей. Например, полностью и необратимо гидролизуется сульфид бария:



Примером необратимого неполного гидролиза является взаимодействие с водой нитрата висмута (III):



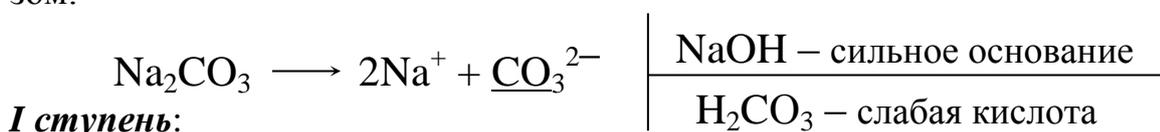
Если продукты гидролиза остаются в растворенном состоянии, то такой гидролиз обратим. Большинство солей подвергаются обратимому гидролизу.

Соли по отношению к реакциям гидролиза можно разделить на четыре типа:

- 1) Соли, образованные *слабой кислотой* и *сильным основанием* (NaCN , K_2CO_3 , NaCH_3COO , K_2S и т.д.).

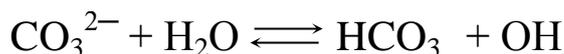
Гидролиз таких солей протекает *по аниону*, так как именно анион соответствует слабому электролиту. Анион соединяется с катионами водорода, последовательно уменьшая свой заряд до образования нейтральной молекулы. Поэтому гидролиз протекает ступенчато, причем число ступеней совпадает с зарядовым числом гидролизующегося аниона.

Например, *гидролиз карбоната натрия* протекает следующим образом:

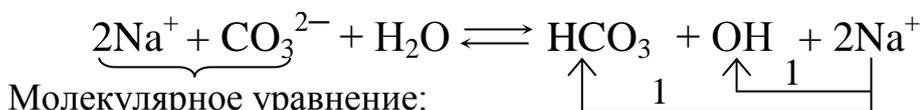


I ступень:

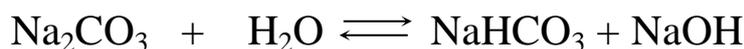
Сокращенное ионное уравнение:



Полное ионное уравнение:

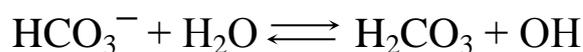


Молекулярное уравнение:

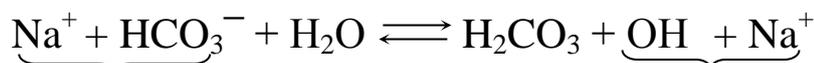


II ступень:

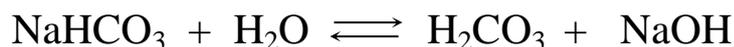
Сокращенное ионное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:

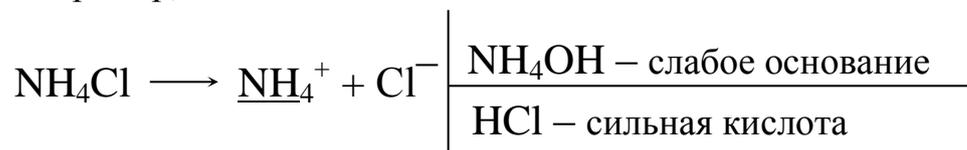


Гидролиз таких солей идёт преимущественно по первой ступени, на которой реакция практически заканчивается.

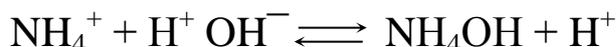
- 2) Соли, образованные *сильной кислотой* и *слабым основанием* (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т.д.).

В этом случае в реакцию вступает остаток слабого основания, то есть гидролиз протекает *по катиону*. Катион соли соединяется с гидроксид-ионами, последовательно уменьшая свой заряд до образования нейтральной молекулы. Гидролиз протекает ступенчато, число ступеней совпадает с зарядовым числом гидролизующегося катиона.

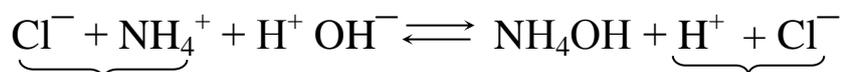
Например,



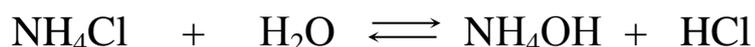
Сокращенное ионное уравнение:



Полное ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:

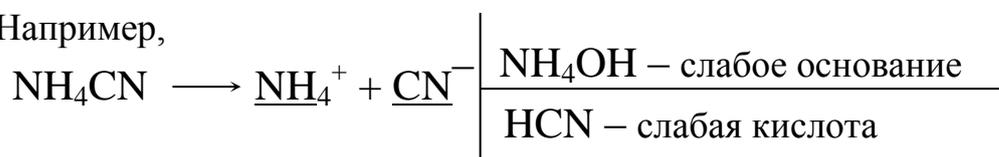


В данном случае сдвиг равновесия диссоциации воды происходит из-за связывания гидроксид-анионов ионами NH_4^+ с образованием слабого электролита NH_4OH . Ионы водорода хлорид-ионами не связываются, так как соляная кислота является сильной. В результате гидролиза pH раствора находится в кислой области.

3) Соли, образованные *слабой кислотой и слабым основанием* (NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и т.д.).

В этом случае в реакции принимают участие и кислотный, и основной остатки сопл, то есть гидролиз протекает одновременно *по катиону и аниону*. Число ступеней гидролиза определяется гидролизующимся ионом с наибольшим зарядовым числом.

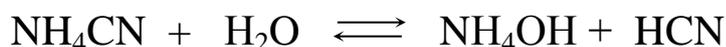
Например,



Ионное уравнение:



Молекулярное уравнение:



Реакция среды зависит от соотношения величин констант диссоциации образующихся слабых электролитов. Если более слабой является образующаяся кислота, то рН раствора выше 7, а если более слабым является основание, то рН раствора ниже 7. Раствор цианида аммония имеет щелочную реакцию, так как рК циановодородной кислоты 9,21, а гидроксида аммония 4,73.

- 4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂, CaCl₂ и т.д.).

Такие соли гидролизу не подвергаются, так как не содержат ионов, способных связывать Н⁺ и ОН⁻ в слабые электролиты.

Количественно реакции гидролиза солей характеризуются константой гидролиза (K_r) и степенью гидролиза (h).

Степень гидролиза – это отношение числа гидролизированных формульных единиц соли к их общему числу в растворе:

$$h = \frac{n}{N} = \frac{C_{гидр}}{C_{общ}}$$

Константа гидролиза – это константа равновесия реакции гидролизующихся ионов с водой:

$$K_r = K_a \cdot [H_2O] = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}$$

Умножим числитель и знаменатель данного выражения на $[H^+]$ и получим:

$$K_r = \frac{[HCN] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CN^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_a(HCN)}$$

Аналогично выводятся формулы для расчета соответствующих констант для всех типов гидролиза.

Степень гидролиза зависит от природы слабых кислот и оснований (которыми образована соль), температуры, концентрации соли (за исключением солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием).

Тема 8

Окислительно-восстановительные реакции

1. Основные понятия

- окислительно-восстановительные реакции
- степень окисления
- окисление и восстановление, окислитель и восстановитель
- методы подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций

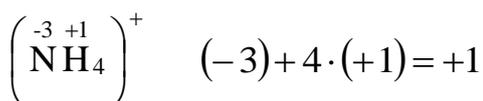
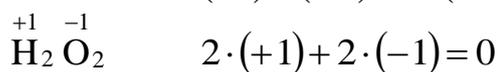
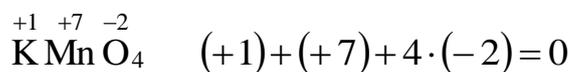
2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительными называют реакции, в результате которых изменяются *степени окисления* атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления - условный заряд атома элемента, вычисленный в предположении, что все связи в соединении являются ионными (то есть электроны связей принадлежат атомам более электроотрицательного элемента).

Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Если атомы образуют заряженную частицу (сложный ион), то сумма степеней окисления равна заряду данного иона.

Примеры:



Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю: $\overset{0}{\text{Fe}}$, $\overset{0}{\text{O}_2}$, $\overset{0}{\text{Cl}_2}$ и т.д..

Окисление - процесс потери электронов. Атомы или ионы, отдающие электроны, а также вещества, в состав которых входят эти атомы или ионы, называются *восстановителями*. При окислении степень окисления атомов повышается.

Восстановление - процесс принятия электронов. Атомы или ионы, принимающие электроны, а также вещества, в состав которых они входят, называются *окислителями*. При восстановлении степень окисления атомов понижается.

Сильными окислителями являются вещества: F_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , $KMnO_4$, HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 (в щелочной среде), PbO_2 и другие. К сильным восстановителям относятся свободные щелочные и щелочноземельные металлы, Al , Zn , H_2 , C , CO , H_2S , HI , H_2O_2 (в кислой среде), соли Sn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} и другие соединения. Характер многих окислительно-восстановительных превращений в растворах зависит от кислотности среды.

Окисление и восстановление – взаимосвязанные части единого окислительно-восстановительного процесса. Каждая реакция окисления обязательно дополняется соответствующей реакцией восстановления и наоборот – так, что число отданных в процессе окисления электронов всегда равно числу электронов, принятых в процессе восстановления. Этот принцип используется при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Существуют два основных способа определения коэффициентов: *метод электронного баланса* и *метод ионно-электронных уравнений (метод полуреакций)*. Разберем эти методы на конкретном примере.

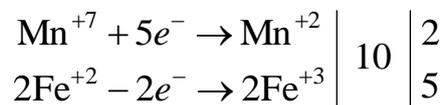
Пример: Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



Последовательность действий при составлении уравнения **методом электронного баланса**:

1. Определить степени окисления элементов в исходных веществах и продуктах реакции, выделить элементы, степень окисления которых изменяется. В данном случае это Mn^{+7} (изменяется до Mn^{+2}) и Fe^{+2} (изменяется до Fe^{+3}).

2. Для каждого такого элемента составить схему перехода электронов (электронные уравнения). Определить добавочные множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов:

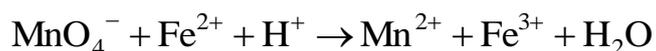


3. С учетом коэффициентов, полученных для марганца и железа, подобрать коэффициенты для веществ, не участвующих в окислении-восстановлении:



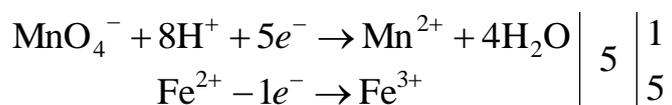
Последовательность действий при составлении уравнения **методом полуреакций**:

1. Записать краткую ионно-молекулярную схему реакции:

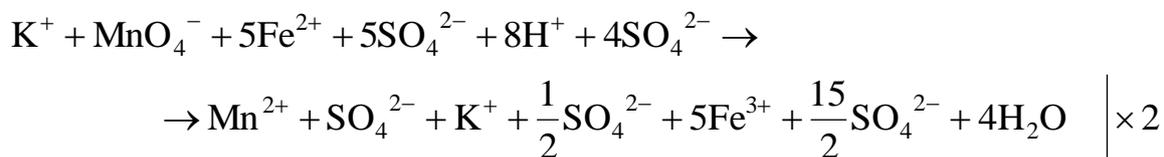
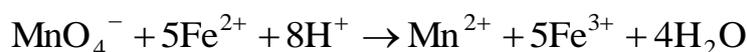


2. Составить частные ионно-электронные уравнения полуреакций восстановления и окисления. При этом соблюдать баланс связанного кислорода, используя в качестве связывающих частиц ионы водорода H^+ , молекулы воды или гидроксид-ионы OH^- (в зависимости от характера среды). Сумма зарядов всех частиц (ионов и электронов) в левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов в правой части. Это достигается подбором числа электронов в левой части полуреакции.

Найти множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов:



3. Сложить ионно-электронные уравнения с учетом дополнительных множителей. К полученному краткому ионно-молекулярному уравнению добавить частицы, присутствующие в исходной схеме реакции, но не участвующие в окислении-восстановлении, и перейти к молекулярному уравнению реакции:



Метод ионно-электронных уравнений удобно применять к реакциям, протекающим в растворах электролитов. В более общих случаях следует пользоваться методом электронного баланса.

Количественные отношения в окислительно-восстановительных процессах часто выражают через *эквиваленты* окислителя и восстановителя. Величины **эквивалентных масс** вычисляют по формуле:

$$M_э = \frac{M}{n_e},$$

где $M_э$ – молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя), M – молярная масса окислителя (восстановителя), n_e – число электронов, принятых (отданных) одной формульной единицей окислителя (восстановителя).

Например, для рассмотренной выше реакции величины эквивалентных масс окислителя и восстановителя составляют:

$$M_{\bar{y}}(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 31.61 \text{ г/моль},$$

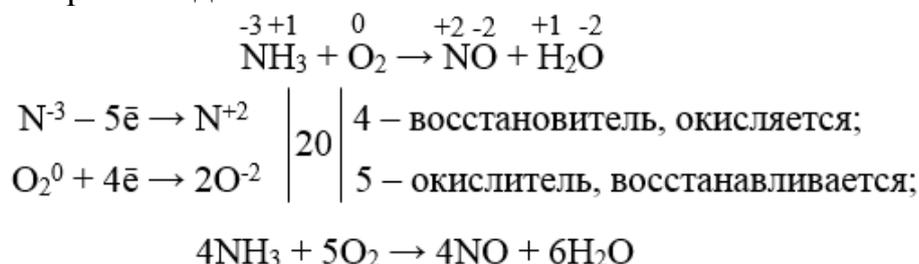
$$M_{\bar{y}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4)/1 = 151.91 \text{ г/моль},$$

$$M_{\bar{y}}(\text{MnO}_4^-) = M(\text{MnO}_4^-)/5 = 23.79 \text{ г/моль},$$

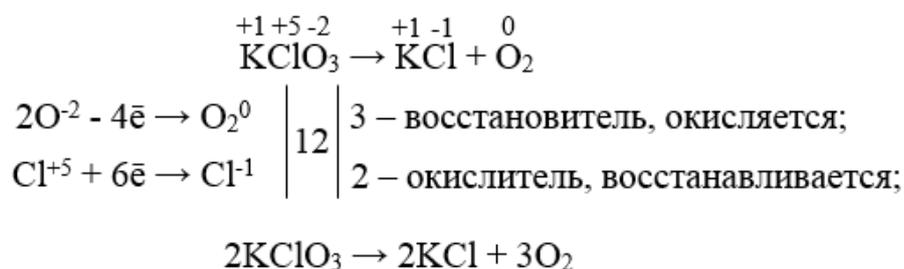
$$M_{\bar{y}}(\text{Fe}^{2+}) = M(\text{Fe})/1 = 55.85 \text{ г/моль}.$$

Классификация (типы) окислительно-восстановительных реакций

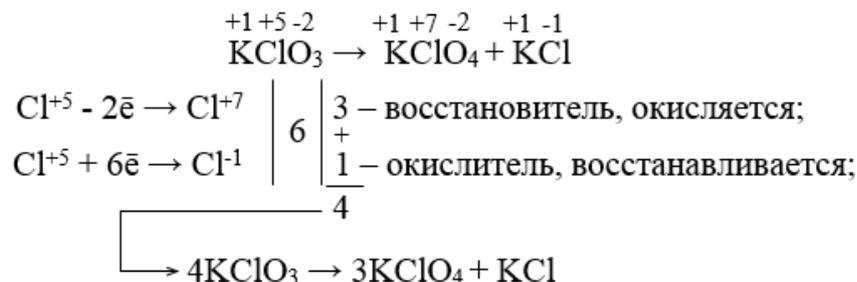
1. *Межмолекулярные* реакции протекают между разными веществами в состав которых входят атомы окислителя и восстановителя:



2. *Внутримолекулярные* реакции происходят с изменением степени окисления атомов разных элементов, входящих в состав в одного и того же соединения:



3. *Реакции диспропорционирования* протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента:



Так как одновременно окислителем и восстановителем является Cl^{+5} добавочные множители складываются:

$$3 + 1 = 4.$$

В уравнении реакции перед молекулой реагента должен стоять коэффициент 4.

4. Реакции компрорционирования осуществляются при участии веществ, содержащих атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления:

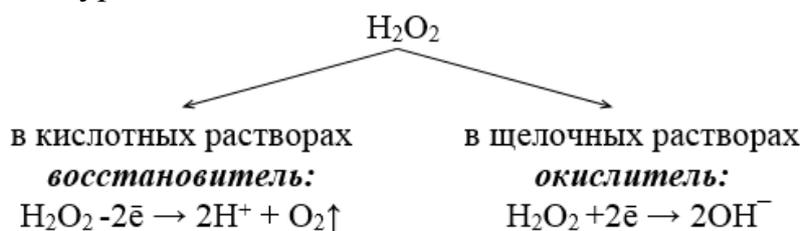


Так как атомы реагентов Cu^0 и Cu^{2+} после протекания реакции оказываются в составе одного продукта, добавочные множители складываются:

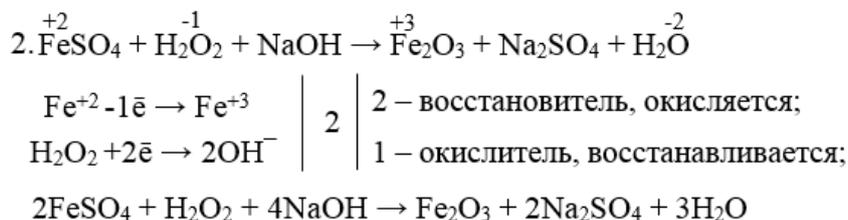
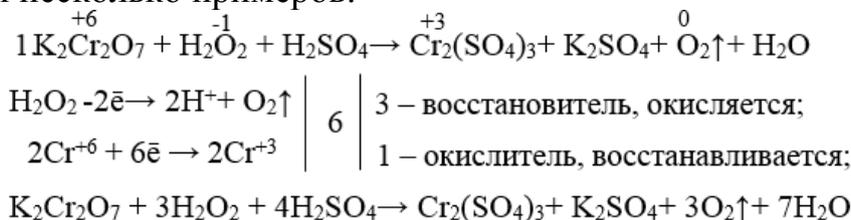
$$1 + 1 = 2.$$

В уравнении перед молекулами продукта реакции должен стоять коэффициент 2.

Для окислительно-восстановительных реакций с участием **пероксида водорода** при составлении схем электронного баланса удобно пользоваться следующими полуреакциями:



Рассмотрим несколько примеров:



Тема 9

Комплексные соединения

1. Основные понятия координационной теории Вернера
 - координационные соединения
 - типы комплексов
 - комплексообразователь и лиганды
 - внутренняя и внешняя сфера
 - координационное число
2. Основы номенклатуры комплексных соединений
 - комплексы-электролиты
 - нейтральные комплексы
3. Классификация комплексных соединений
4. Диссоциация комплексных соединений
 - первичная и вторичная диссоциация
 - константы нестойкости и устойчивости
5. Изомерия комплексных соединений
6. Химические свойства
7. Значение

1. Основные понятия координационной теории Вернера

Комплексными (или **координационными**) **соединениями** называют вещества, содержащие связи, образованные по донорно-акцепторному механизму (*координационные связи*).

Комплексные соединения подразделяются на *комплексы-электролиты* (комплексные кислоты и соли) и *комплексы-неэлектролиты* (нейтральные комплексы).

Комплексы-электролиты образованы ионами, один из которых является комплексным катионом или анионом.

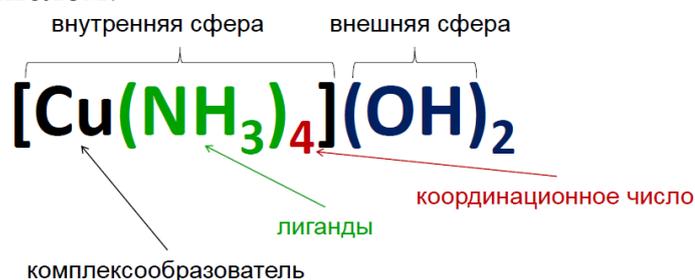
Классификация и номенклатура комплексных соединений основываются на представлениях о *внутренней* и *внешней сферах*, *комплексообразователе* и *лигандах*.

Комплексообразователь - центральный атом или ион комплекса, соединенный координационными связями с нейтральными молекулами или противоположно заряженными ионами - **лигандами**.

Комплексообразователь вместе с окружающими его лигандами образует **внутреннюю сферу** комплексного соединения. Если общий заряд частиц внутренней сферы не равен нулю, то он компенсируется **ионами**

внешней сферы, связанными с внутренней сферой только электростатически.

Число связей комплексообразователя с лигандами называют его **координационным числом**.



Число связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом, называется **дентатностью** (по данному признаку различают *монодентатные*, *бидентатные* и т.д. лиганды).

2. Основы номенклатуры комплексных соединений

Название **комплекса-электролита** состоит из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже.

Название **комплексного катиона** образуют, перечисляя лиганды в порядке увеличения сложности (сначала отрицательно заряженные с добавлением соединительной гласной «о», затем - нейтральные) и присоединяя к названию каждого лиганда греческую числительную приставку для указания их количества (приставку «*моно-*» обычно опускают). Последним добавляют русское название комплексообразователя в родительном падеже и указывают римской цифрой в скобках его степень окисления.

Название **комплексного аниона** образуется тем же способом, но вместо русского названия комплексообразователя используют корень латинского названия с добавлением суффикса «*-ат*».

Нейтральные комплексы называют одним словом в именительном падеже, образуя название так же, как и для комплексного катиона.

Греческие числительные приставки

1 - моно;	3 - три;	5 - пента;	7 - гепта;
2 - ди;	4 - тетра;	6 - гекса;	8 - окта.

Названия некоторых лигандов

F^- - фторо;	CN^- - циано;	H_2O - аква;
Cl^- - хлоро;	SCN^- - тиоцианато;	NH_3 - аммин;
Br^- - бромо;	NO_2^- - нитро;	CO - карбонил;
I^- - иодо;	SO_4^{2-} - сульфато;	NO - нитрозил;
S^{2-} - тио;	$S_2O_3^{2-}$ - тиосульфато;	I_2 - диiod;
OH^- - гидроксо;	$C_2O_4^{2-}$ - оксалато;	N_2 - диазот.

Латинские названия комплексообразователей в комплексных анионах

Al - алюминат;	Cr - хромат;	Pb - плюмбат;
As - арсенат;	Cu - купрат;	Pt - платинат;
Ag - аргентат;	Fe - феррат;	Si - силикат;
Au - аурат;	Hg - меркурат ;	Sn - станнат;
B - борат;	Mn - манганат;	Sb - антимонат ;
Bi - висмутат;	Mo - молибдат;	V - ванадат;
Co - кобальтат;	Ni - никелат;	Zn - цинкат.

Примеры:

1. Соединения с комплексным катионом

$[Cu(NH_3)_4]^{+2}SO_4$	сульфат тетраамминмеди (II),
$[Al(H_2O)_6]^{+3}(NO_3)_3$	нитрат гексаакваалюминия (III),
$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+4}Cl_3$	хлорид хлоропентаамминплатины (IV),
$[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]^{+3}NO_3$	нитрат хлоронитротетраамминкобальта (III).

2. Соединения с комплексным анионом

$K_4[Fe(CN)_6]^{+2}$	гексацианоферрат (II) калия,
$NH_4[Au(SCN)_2]^{+1}$	дитиоцианатоаурат (I) аммония,
$Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]^{+3}$	тетрагидроксодиакваалюминат (III) калия,
$H_2[PtF_6]^{+4}$	гексафтороплатинат (IV) водорода.

3. Нейтральные комплексы

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ тетрахлородиаминоплатина (IV),

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ тринитротриамминкобальт (III).

3. Классификация комплексных соединений:

1. По знаку заряда комплексного иона:

- а) *нейтральные*: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$;
б) *катионные*: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$;
в) *анионные*: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.

2. По принадлежности к классу соединений:

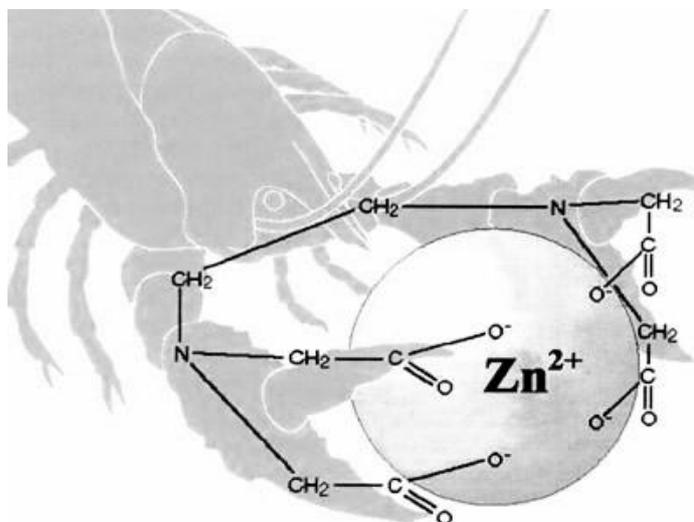
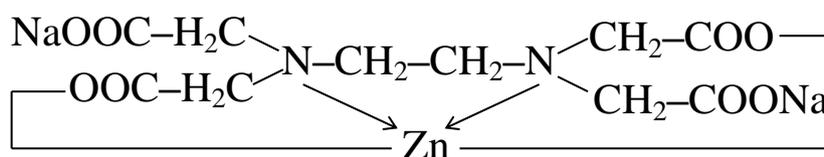
- а) *кислоты*: $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$;
б) *основания*: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
в) *соли*: $\text{Na}[\text{BiI}_4]$.

3. По типу лигандов:

- а) *аквакомплексы*: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$;
б) *аммиакаты*: $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$;
в) *ацидокомплексы*: $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$;
г) *гидроксиокомплексы*: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

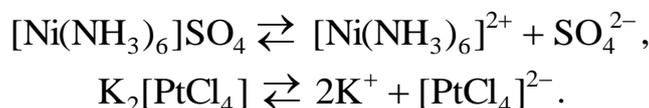
4. По пространственному строению:

- а) *простые*: все перечисленные выше;
б) *циклические (хелаты от лат. chela - клешня)*:

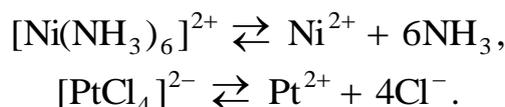


4. Диссоциация комплексных соединений

Комплексы-электролиты в растворе диссоциируют, отщепляя ионы внешней сферы и образуя соответствующие комплексные ионы:



Однако комплексные ионы, будучи слабыми электролитами, способны к дальнейшей диссоциации:



Константа равновесия процесса диссоциации комплексного иона характеризует его прочность и называется **константой нестойкости**:

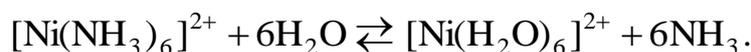
$$\begin{aligned}K_{\text{нест}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) &= \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}, \\ K_{\text{нест}}([\text{PtCl}_4]^{2-}) &= \frac{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[[\text{PtCl}_4]^{2-}]}.\end{aligned}$$

Обратную величину называют **константой устойчивости**:

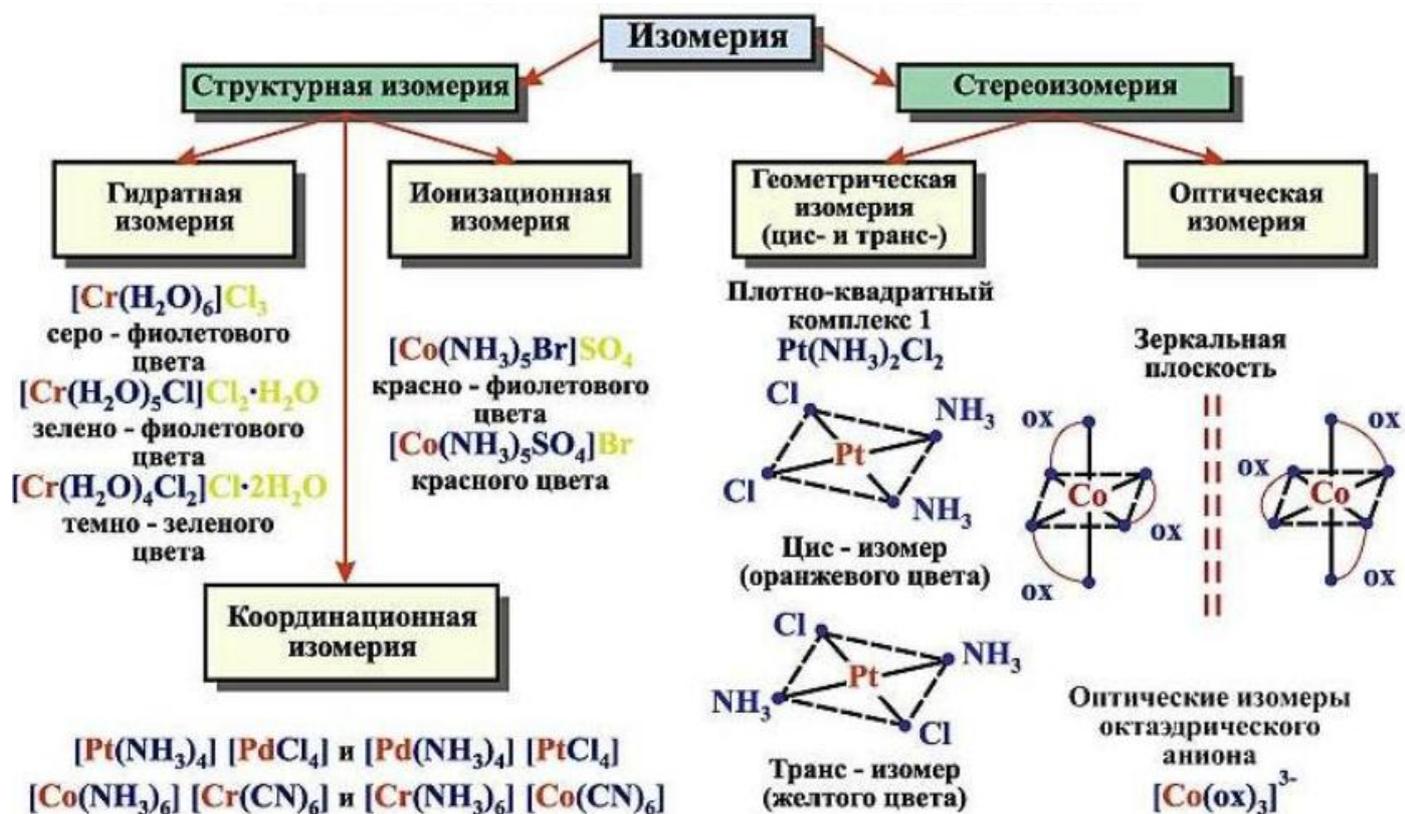
$$\begin{aligned}K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) &= \frac{1}{K_{\text{нест}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})} = \frac{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}, \\ K_{\text{уст}}([\text{PtCl}_4]^{2-}) &= \frac{1}{K_{\text{нест}}([\text{PtCl}_4]^{2-})} = \frac{[[\text{PtCl}_4]^{2-}]}{[\text{Pt}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}.\end{aligned}$$

Из выражения для константы устойчивости видно, что малые изменения концентрации лиганда в растворе соответствует значительным изменениям концентрации комплексного иона, так как концентрация лиганда входит в данное выражение с показателем степени, большим единицы. Следовательно, при разбавлении раствора концентрация комплексного иона снижается быстрее, чем общее содержание компонентов, находящихся в подвижном равновесии. При невысокой константе устойчивости значительное разбавление приводит к практически полной диссоциации комплекса.

Другой причиной разрушения комплексного иона при разбавлении раствора может быть образование комплекса с молекулами растворителя, в случае, если образующийся комплекс достаточно устойчив:

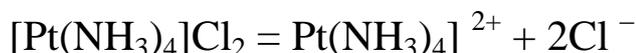


5. Изомерия комплексных соединений



6. Химические свойства комплексных соединений

1. В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на катионы и анионы:

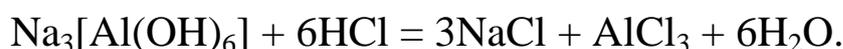


2. При действии сильных кислот происходит разрушение гидроксокомплексов:

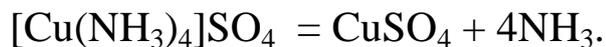
а) при недостатке кислоты:



б) в избытке кислоты:



3. Нагревание (термолиз) всех аммиакатов приводит к их разложению, например:



7. Значение комплексных соединений

Координационные соединения имеют исключительно большое значение в природе. Достаточно сказать, что почти все ферменты, многие гормоны, лекарства, биологически активные вещества представляют собой комплексные соединения. Например, гемоглобин крови, благодаря которому осуществляется перенос кислорода от легких к клеткам ткани, является комплексным соединением, содержащим железо, а хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, – комплексным соединением магния.

Значительную часть природных минералов, в том числе полиметаллических руд и силикатов, также составляют координационные соединения. Более того, химические методы извлечения металлов из руд, в частности меди, вольфрама, серебра, алюминия, платины, железа, золота и других, также связаны с образованием легкорастворимых, легкоплавких или летучих комплексов. Например: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – криолит, $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ – нефелин (минералы, комплексные соединения, содержащие алюминий).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Периодическая система Д. И. Менделеева

		Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В															
Период	Ряд	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
I	1	(H)															
II	2	Li Литий 6,939	Be Бериллий 9,0122	B Бор 10,811	C Углерод 12,01115	N Азот 14,0067	O Кислород 15,9994	F Фтор 18,9984	Ne Неон 20,179	He Гелий 4,0026							
III	3	Na Натрий 22,9898	Mg Магний 24,305	Al Алюминий 26,9815	Si Кремний 28,086	P Фосфор 30,9738	S Сера 32,064	Cl Хлор 35,453	Ar Аргон 39,948								
IV	4	K Калий 39,102	Ca Кальций 40,08	Sc Скандий 44,956	Ti Титан 47,90	V Ванадий 50,942	Cr Хром 51,996	Mn Марганец 54,9380	Fe Железо 55,847	Co Кобальт 58,9330	Ni Никель 58,71						
	5	Cu Медь 63,546	Zn Цинк 65,37	Ga Галлий 69,72	Ge Германий 72,59	As Мышьяк 74,9216	Se Селен 78,96	Br Бром 79,904	Kr Криптон 83,80								
V	6	Rb Рубидий 85,47	Sr Стронций 87,62	Y Иттрий 88,905	Zr Цирконий 91,22	Nb Нобий 92,906	Mo Молибден 95,94	Tc Технеций [99]	Ru Рутений 101,07	Rh Родий 102,905	Pd Палладий 106,4						
	7	Ag Серебро 107,868	Cd Кадмий 112,40	In Индий 114,82	Sn Олово 118,69	Sb Сурьма 121,75	Te Теллур 127,60	I Иод 126,9044	Xe Ксенон 131,30								
VI	8	Cs Цезий 132,905	Ba Барий 137,34	La* Лантан 138,91	Hf Гафний 178,49	Ta Тантал 180,948	W Вольфрам 183,85	Re Рений 186,2	Os Осмий 190,2	Ir Иридий 192,2	Pt Платина 195,09						
	9	Au Золото 196,967	Hg Ртуть 200,59	Tl Теллий 204,37	Pb Свинец 207,19	Bi Висмут 208,980	Po Полоний [210]*	At Астат [210]	Rn Радон [222]								
VII	10	Fr Франций [223]	Ra Радий [226]	Ac** Актиний [227]	Rf Резерфордий [261]	Db Дубний [262]	Sg Сиборгий [263]	Bh Борий [262]	Hs Хассий [265]	Mt Мейтнерий [266]							
* 2-й период	58	Ce Церий 140,12	Nd Неодим 144,24	Pm Прометий [147]*	Eu Европий 151,96	Gd Гадолиний 157,25	Tb Тербий 158,924	Dy Диспрозий 162,50	Ho Гольмий 164,930	Er Эрбий 167,26	Tm Тулий 168,934	Yb Иттербий 173,04	Lu Лютеций 174,97				
	90	Th Торий 232,038	Pa Протактилий [231]	U Уран 238,03	Np Нептуний [237]	Pu Плутоний [243]	Am Америций [243]	Cm Кюрий [247]	Bk Берклий [247]	Cf Эйнштейний [251]	Fm Фермий [257]	Md Менделеев [257]	No Нобелий [259]	Lr Лоуренсий [261]			

Названия кислот и их солей

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название соли
HF	фтороводородная (плавиковая)	F ⁻	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl ⁻	хлорид
HBr	бромоводородная	Br ⁻	бромид
HI	иодоводородная	I ⁻	иодид
H ₂ S	сероводородная	S ²⁻	сульфид
HCN	циановодородная (синильная)	CN ⁻	цианид
HSCN	тиоциановодородная (родановая)	SCN ⁻	тиоцианат (роданид)
HNO ₃	азотная	NO ₃ ⁻	нитрат
HNO ₂	азотистая	NO ₂ ⁻	нитрит
H ₂ SO ₄	серная	SO ₄ ²⁻	сульфат
H ₂ SO ₃	сернистая	SO ₃ ²⁻	сульфит
H ₂ S ₂ O ₃	тиосерная	S ₂ O ₃ ²⁻	тиосульфат
HPO ₃	метафосфорная	PO ₃ ⁻	метафосфат
H ₃ PO ₄	ортофосфорная (фосфорная)	PO ₄ ³⁻	ортофосфат
H ₄ P ₂ O ₇	дифосфорная (пирофосфорная)	P ₂ O ₇ ⁴⁻	дифосфат (пирофосфат)
H ₂ CO ₃	угольная	CO ₃ ²⁻	карбонат
H ₂ SiO ₃	метакремниевая (кремниевая)	SiO ₃ ²⁻	метасиликат (силикат)
H ₄ SiO ₄	ортокремниевая	SiO ₄ ⁴⁻	ортосиликат
HBO ₂	метаборная	BO ₂ ⁻	метаборат
H ₃ BO ₃	ортоборная (борная)	BO ₃ ³⁻	ортоборат (борат)
HClO ₄	хлорная	ClO ₄ ⁻	перхлорат

HClO ₃	хлорноватая	ClO ₃ ⁻	хлорат
HClO ₂	хлористая	ClO ₂ ⁻	хлорит
HClO	хлорноватистая	ClO ⁻	гипохлорит
H ₂ CrO ₄	хромовая	CrO ₄ ²⁻	хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	дихромат (бихромат)
HMnO ₄	марганцовая	MnO ₄ ⁻	перманганат
H ₂ MnO ₄	марганцовистая	MnO ₄ ²⁻	манганат
CH ₃ COOH	этановая (уксусная)	CH ₃ COO ⁻	ацетат

Приложение 3

Относительные электроотрицательности элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 2.10										He -
2	Li 0.97	Be 1.47	B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10				Ne -
3	Na 1.01	Mg 1.23	Al 1.47	Si 1.74	P 2.10	S 2.60	Cl 2.83				Ar -
4	K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	Ni 1.75	
	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74				Kr -
5	Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	Pd 1.35	
	Ag 1.42	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21				Xe -
6	Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	
	Au 1.42	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po 1.76	At 1.90				Rn -

Растворимость кислот, оснований и солей в воде

	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P
Li ⁺	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P
Ba ²⁺	P	P	P	H	H	H	H	H	P	P
Ca ²⁺	M	P	P	M	H	H	H	H	P	P
Mg ²⁺	H	P	P	P	M	H	H	H	P	P
Al ³⁺	H	P	P	P	—	—	H	H	—	P
Cr ³⁺	H	P	P	P	—	—	—	H	—	P
Fe ²⁺	H	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	P	P	—	—	H	H	—	P
Ni ²⁺	H	P	P	P	H	H	—	H	H	P
Co ²⁺	H	P	P	P	H	H	—	H	H	P
Mn ²⁺	H	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ag ⁺	—	H	P	M	H	H	—	H	H	P
Hg ⁺	—	H	P	M	—	H	—	H	H	P
Hg ₂ ²⁺	—	P	P	P	—	—	—	H	H	P
Pb ²⁺	H	M	P	H	H	H	H	H	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	—	—	H	H	H	P

Ряд стандартных электродных потенциалов

Электрод, Red/Ox	Уравнение электродного процесса	Стандартный потенциал φ^0 при 25°C, В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Li	-3,045
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Rb	-2,925
K ⁺ /K	K ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons K	-2,924
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Cs	-2,923
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Na	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Mg	-2,363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Ti	-1,630
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Mn	-1,179
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Cd	-0,403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Fe	-0,037
2H⁺/H₂	2H⁺ + 2\bar{e} \rightleftharpoons H₂(Pt)	0
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3 \bar{e} \rightleftharpoons Bi	0,215
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Cu	0,337
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Ag	0,799
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Hg	0,854
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 \bar{e} \rightleftharpoons Pt	1,188
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + \bar{e} \rightleftharpoons Au	1,692

Константы и степени диссоциации электролитов

Электролиты	K_d (при 25°С)	pK	α , % (0,1 н р-р) (при 18°С)
Кислоты			
HCl, HBr, HI, HNO ₃			92,00
H ₂ SO ₄			58,00
H ₂ SO ₃	$K_{d1}=1,54 \cdot 10^{-2}$ $K_{d2}=1,02 \cdot 10^{-7}$	1,81 6,99	34,00
(COOH) ₂	$K_{d1}=5,60 \cdot 10^{-2}$ $K_{d2}=5,40 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27	31,00
H ₃ PO ₄	$K_{d1}=7,10 \cdot 10^{-3}$ $K_{d2}=6,20 \cdot 10^{-8}$ $K_{d3}=5,00 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30	27,00
HF	$K_d=6,61 \cdot 10^{-4}$	3,18	8,50
HCOOH	$K_d=1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75	4,20
CH ₃ COOH	$K_d=1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76	1,30
H ₂ CO ₃	$K_{d1}=4,27 \cdot 10^{-7}$ $K_{d2}=4,68 \cdot 10^{-11}$	6,37 10,33	0,17
H ₂ S	$K_{d1}=9,50 \cdot 10^{-8}$ $K_{d2}=1,20 \cdot 10^{-14}$	7,02 13,92	0,07
H ₃ BO ₃	$K_{d1}=5,80 \cdot 10^{-10}$	9,24	0,01
HCN	$K_d=7,20 \cdot 10^{-10}$	9,14	0,001
Основания			
NaOH, KOH			91,00
Ca(OH) ₂			75,00
Ba(OH) ₂			69,00
NH ₄ OH	$K_d=1,74 \cdot 10^{-5}$	4,75	1,30
Соли			
M ⁺ A ⁻			80-90
M ⁺ A ₂ ⁻ , M ₂ ⁺ A ⁻			70-80
M ²⁺ A ²⁻			35-45
H ₂ O	$K_d=1,8 \cdot 10^{-16}$		

