

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
ФГБОУ ВО  
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. императора Петра I**

**Кафедра химии**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**по дисциплинам: "Химия", "Неорганическая химия"**

**ВОРОНЕЖ  
2019**



# 1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Предметом изучения химии являются состав, строение, свойства и превращения веществ, а также явления, сопровождающие эти превращения.

Несмотря на разнообразие химических явлений в природе существуют законы, которым все они подчиняются. Такими основополагающими обобщениями, как химии, так и естествознания в целом, являются *атомно-молекулярное учение* и *закон сохранения массы веществ*.

## 1.1 Атомно-молекулярная теория строения вещества. Стехиометрические законы химии

Атомистические представления о строении материи зародились в древнегреческой философии. Об атомах как кирпичиках мироздания говорил ещё Демокрит, но окончательно понятия атома, молекулы, элемента сформировались лишь в XVIII веке, когда результаты опытов стали в химии основным источником умозаключений.

Атомно-молекулярная теория, основным идеологом которой был Джон Дальтон, сформировалась на рубеже XVIII-XIX веков.

***Основные положения этой теории следующие:***

1. *Мир состоит из неделимых атомов, которые нельзя уничтожить или превратить друг в друга; атомы элементов различаются по массе.*

2. *Атомы могут соединяться друг с другом, образуя молекулы – наименьшие частицы вещества, обладающие его химическими свойствами.*

3. *Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.*

### **Основные стехиометрические\* законы атомно-молекулярной теории**

---

\* **Стехиометрия** (от греч. *stoicheion* - основа, элемент и *metred* - измеряю), учение о массовых или объемных соотношениях реагирующих веществ.

**Закон сохранения массы.** В 1756 году переосмыслив и проведя эксперименты Роберта Бойля по обжигу металлов Михаил Васильевич Ломоносов открыл закон сохранения массы веществ. Спустя почти 20 лет Антуан Лоран Лавуазье в 1778 году повторил опыты Ломоносова и окончательно сформулировал этот закон. *Масса исходных веществ, вступивших в реакцию, равна массе получившихся веществ.*

**Закон эквивалентов,** как стехиометрическая закономерность взаимодействия веществ, впервые был открыт и сформулирован Иеремией Вильямином Рихтером, в трактате «Начальные основания стехиометрии, или искусство измерения химических элементов» (1792г.). Наиболее точную формулировку закона эквивалентов, используемую и в настоящее время, дал английский химик Уильям Хайд Волластон в 1807г.

*Отношение масс веществ, вступающих в химическое взаимодействие, равно отношению их химических эквивалентов.* Под химическим эквивалентом понималось весовое количество элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода или замещающее её в соединениях.

**Закон постоянства состава** (Жозеф Луи Пруст, 1799г.). *Состав индивидуального химического соединения постоянен и не зависит от способа получения этого соединения.* Сторонником выводов Пруста являлся и Дальтон, однако другой великий химик того времени Бертолле считал, что состав соединения может меняться в зависимости от взятых соотношений. В те времена победила точка зрения Пруста и Дальтона. С тех пор вещества с постоянным молекулярным составом называют *дальтонидами*. Однако сейчас известно много примеров нестехиометрических соединений, в честь Бертолле называемых *бертоллидами*. К таким соединениям относятся многие из низших оксидов и сульфидов переходных элементов, например  $TiO_x$ ,  $FeS_x$ .

**Закон простых кратных отношений.** (Джон Дальтон, 1803г.). *Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одну и ту же массу одного элемента приходятся такие массы другого, которые относятся друг к другу, как небольшие целые числа.* Например, олово с хлором образует два хлорида:  $SnCl_2$  (по массе 62,8% Sn и 37,2% Cl) и  $SnCl_4$  (по массе 46% Sn, 54% Cl). На одну часть олова в первом хлориде прихо-

дится  $37,2/62,8 = 0,59$  частей хлора, а во втором  $54/46 = 1,18$  частей хлора. Отношение  $0,59:1,18$  составляет 1:2. Таким образом, если в  $\text{SnCl}_2$  на один атом олова приходится два атома хлора, то в  $\text{SnCl}_4$  атомов хлора должно быть в два раза больше – четыре. Закон простых кратных отношений позволяет находить целочисленные соотношения атомов в молекулах.

**Закон простых объёмных отношений** (Жозеф Луи Гей-Люссак, 1808). *Объёмы реагирующих газов относятся друг к другу и к объёмам газообразных продуктов как небольшие целые числа.* Например, в газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  соотношение объёмов водорода, хлора и хлороводорода составляет 1:1:2.

**Закон Авогадро.** (Амедео Авогадро, 1810г.; Канниццаро, 1860г.). *В равных объёмах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.* Гипотеза была высказана Авогадро в 1810 году, но только после выступления Канниццаро в 1860 году на первом международном химическом конгрессе в Карлсруэ (Германия) получила мировое признание и статус закона. Гипотеза Авогадро позволила установить двухатомность таких газов как водород, хлор, азот, кислород и исправить формулы многих соединений, предложенные Дальтоном по принципу наименьшей простоты. Например, опыт говорит, что газофазная реакция водорода с хлором

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  протекает без изменения объёма. Если бы водород и хлор были бы одноатомны, как считал Дальтон, то реакция между ними записывалась бы как  $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$  и сопровождалась бы уменьшением объёма, поскольку число моль газов в ходе этой реакции уменьшались. Это противоречит опыту, и, следовательно, молекулы водорода и хлора двухатомны.

## 1.2 Основные понятия химии

**Химический элемент** – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

**Атом** – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Химические свойства атома определяются его строением. Разновидности атомов одного элемента с разными массовыми числами называют **изотопами**.

Наблюдаемое различие массы атомов изотопов связано с разным составом их ядер – у них одинаковое количество протонов и разное число нейтронов.

**Молекула** – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами, которые определяются её составом и химическим строением. Состав молекул выражают с помощью химических формул, в которых атомы обозначаются символами химических элементов, а их количество подстрочными индексами.

**Ион** – одно- или многоатомная частица, обладающая зарядом. Положительно заряженные ионы называют **катионы**, отрицательно заряженные – **анионы**. Заряд иона представляет собой алгебраическую сумму степеней окисления атомов, входящих в его состав. **Степень окисления атома** – условный заряд, показывающий количество отданных или принятых атомом электронов при образовании им химических связей, вычисленный в предположении, что все связи носят ионный характер (строение атома и образование химических связей будет рассмотрено далее).

В 1961 г. Международный союз по теоретической и прикладной химии (IUPAC) утвердил единую углеродную шкалу атомных масс. Основа её – **атомная единица массы** (а.е.м.) или **дальтон** (Da), равная 1/12 абсолютной массы естественного изотопа атома углерода  $^{12}\text{C}$ :

$$1\text{Da} = \frac{1,993 \cdot 10^{-26}}{12} = 0,166 \cdot 10^{-26} \text{ (кг)}.$$

**Атомная масса (Ar)** – относительная масса атома элемента, показывающая во сколько раз данный атом тяжелее 1/12 атома углерода, т.е. выраженная в дальтонах (см. приложения табл.1).

**Молекулярная масса (Mr)** – относительная масса молекулы вещества, выраженная в дальтонах. Молекулярная масса вещества равна сумме масс всех атомов, образующих молекулу или частицу.

Например, молекулярная масса воды:

$$Mr(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ (Da)}.$$

Атомная и молекулярная масса являются основными характеристиками вещества. Однако, в естественных науках часто

приходится сравнивать не массу веществ, а количество структурных единиц – молекул, атомов или ионов. Величиной, характеризующей число структурных единиц, является **количество вещества**. За единицу измерения количества вещества принят *моль*.

**Моль** – количество вещества  $\nu$  (гр. буква ню), содержащее столько структурных единиц, сколько содержится в 12 г изотопа  $^{12}\text{C}$ . Зная массу 1 атома углерода ( $1,993 \cdot 10^{-26}$  кг), легко вычислить число атомов в 0,012 кг углерода:

$$N_A = \frac{0,012}{1,993 \cdot 10^{-26}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (моль}^{-1}\text{)}$$

$N_A$  – **число Авогадро**, которое соответствует числу структурных единиц в одном моле любого вещества.

**Молярная масса ( $M$ )** – масса 1 моль вещества, выраженная в граммах и численно равная молекулярной массе.  $[M] = 1 \text{ г/моль}$ . Масса вещества ( $m$ ), его количество и молярная масса между собой связаны соотношением:

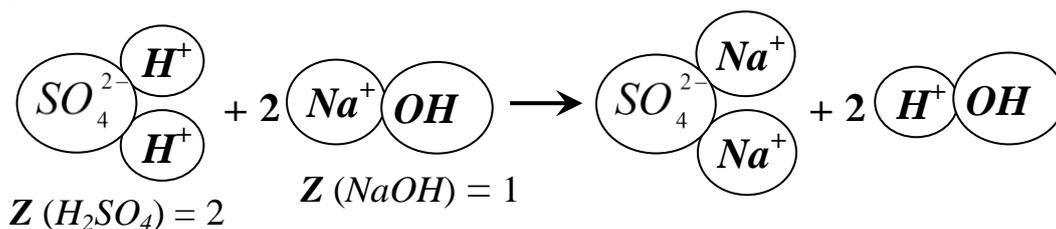
$$m = \nu \cdot M$$

**Молярный объём газа** – объём, который занимает 1 моль газообразного вещества при данных условиях. **При нормальных условиях** (н.у.), т.е. при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм. (101,3 кПа), **молярный объём газа ( $V_m$ )** составляет **22,4 л**. При вычислении молярного объёма газа в других условиях используют уравнение состояния идеального газа:  $PV = \nu RT$  ( $P$  – давление,  $V$  – объём газа,  $\nu$  – количество газа,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная, значение которой  $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ ).

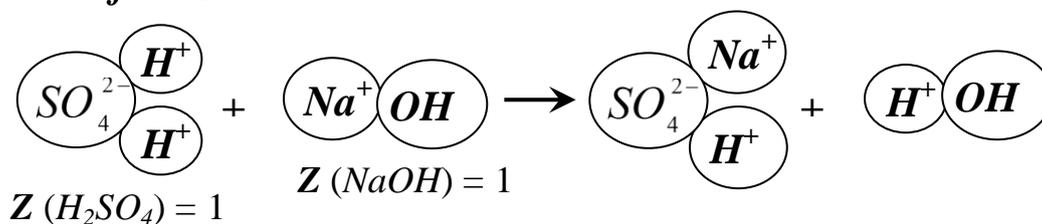
**Эквивалент** – реальная или условная часть формульной единицы (атома, молекулы или иона), принимающая участие в образовании одной химической связи при протекании химической реакции.

**Число эквивалентности  $Z$**  показывает, сколько эквивалентов вещества содержится в одной формульной единице. Значение  $Z$  зависит от химической реакции, в которой вещество принимает участие. Наряду с числом эквивалентности часто используют понятие **фактора эквивалентности  $f$** , представляющего со-

бой долю формульной единицы, соответствующую эквиваленту  $f = 1/Z$ .



В данной реакции одна молекула серной кислоты, отщепляя 2 катиона водорода, расходует две химических связи на образование средней соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , т.е. 1 молекула серной кислоты содержит 2 эквивалента. Число эквивалентности  $Z = 2$ , а эквивалентом серной кислоты является  $1/2$  молекулы, т.е. фактор эквивалентности  $f = 1/2$ .



При образовании кислой соли  $\text{NaHSO}_4$  в молекуле серной кислоты замещается на натрий только один атом водорода, поэтому в данной реакции эквивалентом серной кислоты является вся молекула.

- В химических реакциях обменного типа число эквивалентности считают равным количеству моль  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  ионов, которые отщепляются или присоединяются 1 молем вещества.
- В окислительно-восстановительных реакциях число эквивалентности рассчитывается по отношению к количеству отданных или принятых частицей электронов.

**Количество эквивалентов вещества  $\nu_{\text{Э}}$  прямо пропорционально произведению количества моль вещества и числа эквивалентности:**  $\nu_{\text{Э}} = Z \cdot \nu$

**Молярная масса эквивалента** (эквивалентная масса)  $M_{\text{Э}}$  равна массе одного моль эквивалента вещества.  $[M_{\text{Э}}] = 1 \text{ г/моль}$

Поскольку водород в соединениях может занимать только одно валентное место, то эквивалентная масса соединения, вступающего в реакции, протекающие без изменения степени окисле-

ния, равна молярной массе делённой на его валентность, т.е. на число атомов водорода, которое данный атом может присоединить.

**Эквивалентная масса кислот, оснований и солей**, участвующих в обменных реакциях вычисляется по формуле:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{Z} = f \cdot M, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса вещества, а  $Z$  совпадает с основностью кислоты или кислотностью основания – числом катионов водорода или гидроксид анионов, образующихся при диссоциации молекулы:

$$f_{\text{кислоты}} = \frac{1}{\text{основность}}, \quad f_{\text{основания}} = \frac{1}{\text{кислотность}}.$$

В случае солей число эквивалентности находят по основному остатку – катиону, умножив его валентность на число частиц в формуле:

$$f_{\text{соли}} = \frac{1}{\text{валентность} \cdot \text{число катионов}}.$$

Например:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}(2 \cdot 1 + 32 + 16 \cdot 4) = 49 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ (г/моль)},$$

$$M_{\text{э}}(\text{AlCl}_3) = \frac{1}{3}M(\text{AlCl}_3) = \frac{1}{3}(27 + 35 \cdot 3) = 44 \text{ (г/моль)}.$$

**Эквивалентная масса вещества**, участвующего в окислительно-восстановительном процессе, вычисляется по формуле 1, приведённой выше. Число эквивалентности равно числу электронов, отданных или принятых данной частицей.

$$f_{\text{вещества}} = \frac{1}{\text{число электронов}}$$

Например:

В реакции:  $2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$  происходит обмен электронами:

$$\text{Ca} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^{+2}, \quad f(\text{Ca}) = \frac{1}{2}, \quad M_{\text{э}}(\text{Ca}) = \frac{1}{2} A_r(\text{Ca}) = \frac{1}{2} \cdot 40 = 20 \text{ (г/моль)},$$

$$\text{O}_2 + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{-2}, \quad f(\text{O}_2) = \frac{1}{4}, \quad M_{\text{э}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4} M(\text{O}_2) = \frac{1}{4} \cdot 16 \cdot 2 = 8 \text{ (г/моль)}.$$



## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 1.2

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Предметом изучения химии является...	а) состав, строение веществ и их взаимопревращения б) состав и строение атомов в) физические свойства вещества г) молекулы и их строение
2.	К химическому элементу относятся атомы с одинаковым зарядом...	а) ядра б) электронной оболочки в) иона г) нейтронов
3.	Эквивалент вещества – это...	а) число атомов в молекуле вещества б) атом, входящий в состав молекулы в) условная часть атома г) реальная или условная часть формульной единицы
4.	Число эквивалентности показывает...	а) число эквивалентов в формульной единице б) количество атомов водорода в молекуле кислоты в) заряд иона г) число катионов металла в молекуле соли
5.	Число эквивалентности для $\text{CaCl}_2$ , участвующего в обменной реакции равно...	а) 4 б) 3 в) 2 г) 1
6.	Фактор эквивалентности представляет собой...	а) количество эквивалентов б) число атомов в молекуле в) молекулу вещества г) долю молекулы или атома, соответствующую 1 эквиваленту
7.	Для молекулы $\text{N}_2$ , принимающей в реакции 6	а) 1 б) 1/2

	электронов $f$ равен...	в) 1/6 г) 1/3
8.	Количество вещества выражает ...	а) число структурных единиц б) объём вещества в) массу вещества г) температуру тела
9.	В одном моле вещества содержится частиц...	а) $6,02 \cdot 10^{56}$ б) $3,01 \cdot 10^{-12}$ в) $6,02 \cdot 10^{23}$ г) $6,02 \cdot 10^{-23}$
10.	1 моль газа при н.у. занимает объём...	а) 33,8 л б) 22,4 л в) $1 \text{ м}^3$ г) 10 л



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 1

1. Что является предметом изучения химии?
2. Сформулируйте основные стехиометрические законы.
3. Дайте определения понятиям: химический элемент, атом, молекула, эквивалент.
4. В каких единицах измеряется атомная масса? Сколько граммов в 1 а.е.м.?
5. В каких единицах измеряется количество вещества? Приведите значение числа Авогадро. В чём его физический смысл?
6. Как вычисляют молекулярную массу? Что такое молярная масса и молярная масса эквивалента (эквивалентная масса)?
7. Что такое молярный объём газа? Какой объём занимает 1 моль газа при н.у.?
8. Вычислите молярную массу веществ:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Последняя формула соответствует кристаллогидрату щавелевой кислоты, в котором на одну молекулу кислоты приходится две молекулы воды.
9. Как масса вещества связана с его количеством? Сколько моль вещества содержится в 53 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 180 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 56 л  $\text{N}_2$  при н.у.?

10. Вспомните формулы для расчёта молярной массы эквивалента веществ. Вычислите эквивалентные массы веществ:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .



## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

### 2.1 Строение атома

Атом – это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра, окружённого оболочкой из отрицательно заряженных *электронов*. Электроны удерживаются в атоме за счёт электромагнитного взаимодействия с ядром. Ядро, в свою очередь, образовано *протонами* и *нейтронами* – составными частицами, которые принято называть нуклонами от лат. *nucleus* – ядро.

Масса каждого из нуклонов составляет 1 а.е.м. Отличаются они зарядом, протон имеет положительный заряд +1, нейтрон не имеет заряда. Электроны, составляющие электронную оболочку атома, относятся к элементарным частицам, они практически не обладают массой ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  а.е.м.) и заряжены отрицательно -1.

Главной характеристикой атома элемента является величина заряда его ядра, то есть число протонов в нём. Атомы, содержащие в ядре одинаковое число протонов, но отличающиеся атомной массой из-за разного числа нейтронов, называются *изотопами*. Атомы с совпадающей атомной массой, но разным числом протонов – *изобарами*.

*Порядковый номер элемента в периодической системе совпадает с зарядом ядра и вследствие электронейтральности атома с числом электронов в электронной оболочке.*

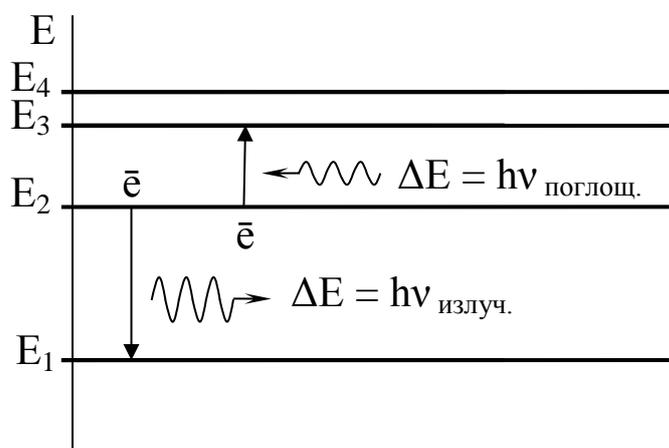
Протоны, нейтроны и электроны – это микрообъекты, обладающие в силу чрезвычайно малой массы и геометрических размеров специфическими свойствами. Изучением законов движения и взаимодействия микрочастиц и их систем занимается фундаментальный раздел физики – *квантовая механика*.

Одним из основателей квантовой механики является датский физик Нильс Бор – создатель первой квантовой теории строения атома. В 1913 году Н. Бор опубликовал статью «О строении атомов и молекул», в которой изложил квантовую теорию

водородоподобного атома. Теория Бора базировалась, прежде всего, на общих утверждениях (постулатах) о поведении атомных систем:

**1-й постулат:** электроны в атоме, находящемся в нормальном (стационарном) состоянии, обладают квантованными значениями энергии и находятся только на разрешённых энергетических уровнях.

**2-й постулат:** при переходе атома в возбуждённое состояние, электроны переходят с одного энергетического уровня на другой. В результате наблюдается выделение или поглощение энергии атомом.



Возможность квантованных электронных переходов в атоме подтверждается спектральными данными. Действительно в спектрах испускания или поглощения энергии атомами и молекулами наблюдаются фиксированные частоты, соответствующие электронным переходам. Теория Бора позволила обосновать наблюдаемые спектральные линии испускания и поглощения для атома водорода. Таким образом, модельная теория Бора дала возможность описания движения электронов в атоме.

Основное отличие поведения микрочастиц от объектов макромира было сформулировано французским учёным Луи де Бройлем в 1924 г., который предположил, что все тела в природе обладают корпускулярно-волновым дуализмом. Просто в макромире он незаметен, и движение тел описывается классическими законами, но чем меньше масса и размер объекта, тем сильнее у него выражены волновые свойства. Уравнение де Бройля, предложенное им для описания поведения микрочастицы, отражает этот дуализм:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где  $\lambda$  – длина волны (характеристика волнового процесса);  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса частицы,  $v$  – скорость частицы (характеристики частицы и её движения). Поэтому к описанию состояния микрочастиц, таких как, например, электрон в атоме применяют законы волновых процессов.

Другой проблемой описания движения микрообъектов является невозможность одновременного измерения скорости частицы и её координаты в пространстве. Рассмотрим переменный во времени сигнал, например, звуковую волну. Зафиксировав время, мы не сможем получить информацию о частоте данного сигнала, так как для этого необходимо наблюдать за сигналом в течение какого-то времени. Таким образом, нельзя одновременно одинаково точно измерить и время, и частоту сигнала.

В 1927г. Вернером Гейзенбергом был установлен один из основных принципов квантовой механики – *принцип неопределённости* одновременного точного определения координаты и скорости частицы. Этот принцип лежит в основе вероятностного подхода к описанию нахождения частицы в единице объёма. Характеризуя положение электрона относительно ядра атома, в квантовой механике используют волновую функцию, отражающую вероятность нахождения электрона в данной области пространства.

***Орбиталь – это заданная в пространстве волновая функция. Заселяя атомную орбиталь, электрон образует электронное облако.***

Основы сложного математического аппарата квантовой механики, позволяющие с определённой вероятностью предсказать положение электрона в электронной оболочке атома, сформировались благодаря работам Эрвина Шрёдингера, Макса Борна, Поля Дирока и др. учёных в 1924 – 1927гг.

Согласно квантово-механическим представлениям свойства электрона в атоме описываются уравнением Шрёдингера, включающем волновую функцию, а также характеризуются определённым значением потенциальной энергии, зависящим от расстояния до ядра. При этом энергия электрона принимает определённый

ные (*квантованные*) значения. Решением уравнения Шрёдингера, при соблюдении определённых граничных условий, является набор чисел, называемых *квантовыми числами*.

*Каждой атомной орбитали соответствует свой набор квантовых чисел, однозначно характеризующий состояние электрона.*

### Физический смысл квантовых чисел

*Главное* квантовое число  $n$  определяет энергию электрона и размер электронной оболочки (энергетического уровня). По мере увеличения  $n$  увеличивается энергия электронов и размер области пространства, в которой локализовано электронное облако.

Главное квантовое число может принимать целочисленные значения от 1 до  $\infty$ . Для реально существующих атомов химических элементов максимальное значение  $n$  достигает 7.

*Орбитальное* квантовое число  $l$  определяет форму электронного облака в пространстве. Оно принимает целочисленные значения от 0 до  $n-1$ . Цифровым значениям квантовых чисел часто присваивают буквенные обозначения:

Значение $l$	0	1	2	3
Тип орбитали	$s$	$p$	$d$	$f$

Каждому типу электронной орбитали соответствуют различные волновые функции и своя форма электронного облака:  $s$ -облака имеют форму сферы,  $p$ -облака – форму объёмной восьмёрки или «гантели»,  $d$ -облака – перекрещивающихся гантелей,  $f$ -облака – ещё более сложную форму.

Значения главного и орбитального квантовых чисел взаимосвязаны. Для их обозначения используют цифры и буквы. Так, при  $n = 1$   $l = 0$ , что соответствует существованию на первом энергетическом уровне одного  $1s$ -подуровня. На втором уровне  $n = 2$  возможны значения  $l = 0$  и  $l = 1$ , что отвечает двум подуровням  $2s$  и  $2p$ . На третьем и четвёртом уровнях орбитальное квантовое число принимает значения 0, 1, 2 и 0, 1, 2, 3, что соответствует трём ( $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ ) и четырём ( $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $4f$ ) подуровням.

Подуровни отличаются не только формой, но и энергией. На одном энергетическом уровне ниже всех по энергии  $s$ -облака, затем следуют  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -облака (если они имеются). Расщепление

уровней на подуровни приводит к немонотонному изменению энергий подуровней в атоме (рис.2.1).

**Магнитное** квантовое число  $m_l$  определяет взаимное расположение орбиталей на подуровне, их ориентацию в пространстве. Величина  $m_l$  может принимать как положительные, так и отрицательные целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль. Поэтому на каждом подуровне число орбиталей составляет  $2l + 1$ . Энергия орбиталей одного подуровня, отличающихся ориентацией в пространстве, в отсутствие внешнего магнитного поля одинаковая. Такие орбитали называют *вырожденными*.

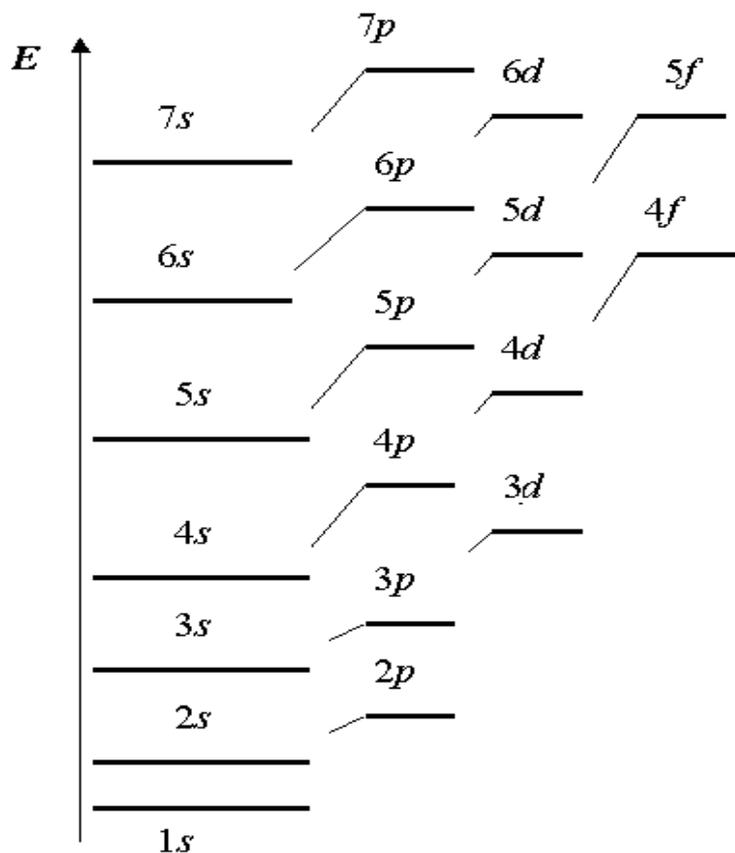
Для  $s$ -подуровня  $m_l = 0$ , что соответствует одному варианту ориентации  $s$ -орбиталей – симметрии относительно ядра атома.

Для  $p$ -подуровня  $m_l$  приобретает три значения:  $-1, 0, +1$ . Это соответствует трём возможным ориентациям гантелеобразных  $p$ -облаков в пространстве – симметрия вдоль координатных осей  $x, y, z$ . Поэтому для  $p$ -подуровня характерны три орбитали  $p_x, p_y, p_z$ .

Для  $d$ -подуровня  $m_l$  принимает пять значений:  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Форма электронных облаков и их расположение в пространстве не одинаковы. Три  $d$ -облака, представляющих собой две пересекающиеся в центре объёмные восьмёрки, похожие на четырёхлистник клевера, ориентированы по диагоналям координатных плоскостей (между осями). Это орбитали  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ . Четвёртая  $d$ -орбиталь представляет собой такой же четырёхлистник и ориентирована лепестками по осям  $x$  и  $y$ , её обозначают  $d_{x^2-y^2}$ .

Пятая  $d_{z^2}$  орбиталь представляет собой объёмную восьмёрку, ориентированную по оси  $z$  и опоясанную кольцом, лежащим в плоскости  $xy$ .

Для  $f$ -подуровня  $m_l$  принимает семь значений:  $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ . Форма  $f$ -облаков и их взаимное расположение в пространстве ещё более сложны.



**Рисунок 2.1** Энергетическая диаграмма электронных уровней и подуровней

**Спиновое** квантовое число  $m_s$  определяет собственный момент движения электрона. Оно не зависит от других квантовых чисел и может принимать только два значения  $-\frac{1}{2}$  и  $+\frac{1}{2}$ . Спиновое квантовое число определяет число электронов, находящихся на одной орбитали. Спин – это собственный момент импульса электрона, не зависящий от его движения вокруг ядра. Он не имеет аналогий в классической механике – это квантовое явление.

### **Распределение электронов по атомным орбиталям**

Порядок распределения электронов по атомным орбиталям для химических элементов подчиняется правилам:

**Принцип Паули:** *в многоэлектронной системе не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.*

Этот принцип был сформулирован в 1925г. швейцарским физиком Вольфгангом Паули. Он позволяет определить максимальную ёмкость по электронам для орбитали, энергетического подуровня или уровня. Действительно, при совпадении трёх

квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m_l$  на одной орбитали могут располагаться только два электрона, отличающиеся спином (спиновым квантовым числом  $m_s$ ). На энергетическом подуровне при совпадении чисел  $n$  и  $l$  максимальное число электронов равно  $2(2l+1)$ . Энергетический уровень  $n$  вмещает максимально  $2n^2$  электронов.

**Принцип минимальной энергии:** *наиболее устойчивым является состояние системы, в котором она обладает минимальным запасом энергии.*

Являясь общефизическим, принцип минимума энергии определяет последовательность заполнения электронами подуровней по мере увеличения их энергии (см. рис. 2.1).

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

Правило было сформулировано в 1925г. Фридрихом Хундом. Оно определяет порядок заполнения электронами вырожденных орбиталей ( $p$ ,  $d$  и  $f$ ): сначала на каждой орбитали размещается по одному электрону с одинаковыми спинами ( $+1/2$ ) и лишь после этого добавляются парные электроны, обладающие противоположными спинами ( $-1/2$ ).

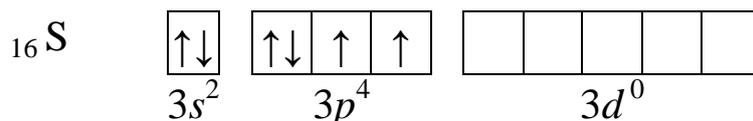
Для наглядного изображения электронной структуры атома существуют два способа: *электронно-структурные формулы* и *электронные формулы*.

**Электронно-структурная формула** представляет собой графическую схему в виде «квантовых ячеек». Атомная орбиталь в схеме изображается небольшим квадратом, а электроны – стрелками вверх или вниз. Орбитали группируются в уровни и подуровни с учётом значения полной энергии. При этом:

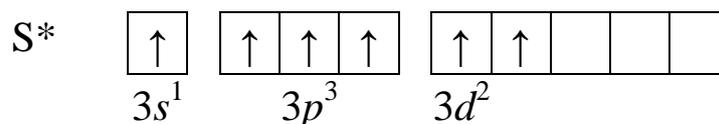
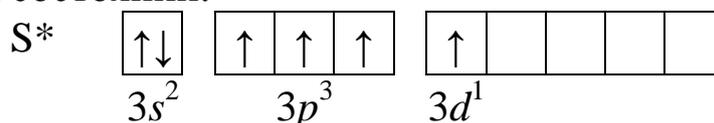
- каждый горизонтальный ряд ячеек соответствует определённому энергетическому уровню, что отражает значение главного квантового числа  $n$ ;
- в пределах одного ряда ячейки объединяются в группы, соответствующие энергетическим подуровням и значению орбитального квантового числа  $l$ ;
- вертикальные ряды (столбцы) соответствуют определённому значению магнитного квантового числа  $m_l$ ;



щение энергии атомом приводит к переходу валентных электронов на энергетические подуровни с большей энергией. Такое состояние атома называют *возбуждённым*. При переходе атома в возбуждённое состояние возможно распаривание электронов в пределах ближайших по энергии подуровней, что приводит к изменению валентности атома. Например, для атома серы в нормальном состоянии характерна следующая электронная конфигурация валентных электронов:



В возбуждённом состоянии для атома серы, которое обозначают символом элемента со звёздочкой, возможны два варианта электронных состояний:



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 2.1

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	В состав ядра атома входят...	а) протоны и электроны б) нейтроны и позитроны в) протоны и нейтроны г) электроны и нейтроны
2.	Изотопы обладают разным числом...	а) протонов б) нейтронов в) электронов г) позитронов
3.	Порядковый номер элемента совпадает с числом...	а) нейтронов в ядре атома б) электронов в ядре атома в) протонов в электронной оболочке

		г) протонов в ядре атома			
4.	Состояние электрона на атомной орбитали однозначно характеризуется ...	а) набором квантовых чисел б) расстоянием от ядра в) потенциальной энергией орбитали г) спином			
5.	Установите соответствие квантовых чисел и их физического смысла <i>Квантовые числа:</i> 1) главное $n$ 2) орбитальное $l$ 3) магнитное $m_l$ 4) спиновое $m_s$	<i>характеризуют:</i> а) форму атомной орбитали б) размер и энергию атомной орбитали в) направленность атомной орбитали в пространстве г) собственное состояние электрона			
		1	2	3	4
6.	Число неподелённых электронных пар на валентном уровне атома азота в основном состоянии ...	а) 3 б) 0 в) 2 г) 1			
7.	Число d-электронов в атоме ванадия равно ...	а) 3 б) 5 в) 2 г) 1			
8.	Число орбиталей на f-подуровне равно ...	а) 3 б) 5 в) 7 г) 1			

## 2.2 Периодический закон и периодическая система химических элементов

Периодический закон является наиболее общим законом химии, позволяющим прогнозировать свойства элементов и их соединений в зависимости от строения их атомов. Он был открыт в 1869г. русским учёным Дмитрием Ивановичем Менделеевым, когда о строении атома ещё ничего не было известно. Д.И.Менделееву удалось проследить закономерности изменения свойств элементов по мере увеличения их атомной массы. Впоследствии, когда выявилась связь атомной массы с фундаментальной характеристикой атома – зарядом ядра – **Периодический закон** приобрёл свою современную формулировку:

***Свойства химических элементов и образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.***

Периодическая зависимость означает повторение определённой последовательности изменения свойств атомов по мере увеличения заряда их ядер. Наглядным представлением Периодического закона является **периодическая система химических элементов**, основными структурными элементами которой являются – *период, группа и подгруппа*.

**Периодом** с номером  $n$  называют горизонтальный ряд элементов, в котором по мере увеличения заряда ядра атомов происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня от  $ns$ - до  $np$ -подуровня.

В периоде слева направо происходит последовательное изменение строения внешней электронной оболочки атомов, что приводит к изменению их свойств – от металлических к неметаллическим. Заканчивается период всегда элементом с устойчивой внешней оболочкой, соответствующей инертному газу.

Номер периода, в котором расположен элемент, совпадает с главным квантовым числом, соответствующем внешнему энергетическому уровню. Элементы, у которых происходит заполнение внешнего  $s$ -подуровня, называют *s-элементами*, если заполняется внешний  $p$ -подуровень – *p-элементами*. В больших периодах со-

держатся также *d-элементы*, у которых достраивается внутренний *d*-подуровень, и *f-элементы* с достраиваемым глубинным *f*-подуровнем.

В зависимости от длины строки периода различают несколько вариантов периодической системы:

- наиболее удобный и часто используемый *короткопериодный* вариант был разработан Д.И.Менделеевым. В нём строка периода искусственно делится на ряды, а *f*-элементы выносятся за пределы таблицы:

		<i>Группы</i>							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>Периоды</i>	1							<i>s</i> -элементы	
	2	<i>s</i> -элементы		<i>p</i> -элементы					
	3								
	4	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы					
	5								
	6	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы					
	7								
	8	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы					
	9								
	10	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы					
	11								
	12	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы					
	13								
	14	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы					
15									
16	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
17									
18	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
19									
20	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
21									
22	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
23									
24	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
25									
26	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
27									
28	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
29									
30	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
31									
32	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
33									
34	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
35									
36	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
37									
38	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
39									
40	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
41									
42	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
43									
44	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
45									
46	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
47									
48	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
49									
50	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
51									
52	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
53									
54	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
55									
56	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
57									
58	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
59									
60	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
61									
62	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
63									
64	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
65									
66	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
67									
68	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
69									
70	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
71									
72	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
73									
74	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
75									
76	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
77									
78	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
79									
80	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
81									
82	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
83									
84	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
85									
86	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
87									
88	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
89									
90	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
91									
92	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
93									
94	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
95									
96	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
97									
98	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
99									
100	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
101									
102	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
103									
104	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
105									
106	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
107									
108	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
109									
110	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
111									
112	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
113									
114	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
115									
116	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
117									
118	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
119									
120	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
121									
122	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
123									
124	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
125									
126	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
127									
128	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
129									
130	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
131									
132	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
133									
134	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
135									
136	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
137									
138	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
139									
140	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
141									
142	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
143									
144	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
145									
146	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
147									
148	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
149									
150	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
151									
152	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
153									
154	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
155									
156	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
157									
158	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
159									
160	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
161									
162	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
163									
164	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
165									
166	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
167									
168	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
169									
170	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
171									
172	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
173									
174	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
175									
176	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
177									
178	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
179									
180	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
181									
182	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
183									
184	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
185									
186	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
187									
188	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
189									
190	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
191									
192	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
193									
194	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
195									
196	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
197									
198	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
199									
200	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
201									
202	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
203									
204	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
205									
206	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
207									
208	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
209									
210	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
211									
212	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
213									
214	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
215									
216	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
217									
218	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
219									
220	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
221									
222	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
223									
224	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
225									
226	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
227									
228	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
229									
230	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
231									
232	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
233									
234	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
235									
236	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
237									
238	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
239									
240	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
241									
242	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
243									
244	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
245									
246	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
247									
248	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
249									
250	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
251									
252	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
253									
254	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
255									
256	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
257									
258	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
259									
260	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
261									
262	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
263									
264	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
265									
266	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
267									
268	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
269									
270	<i>s</i> -элементы		<i>d</i> -элементы						
271									
272	<i>d</i> -элементы		<i>p</i> -элементы						
273									
2									

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1																<i>s</i> -блок
2	<i>s</i> - блок										<i>p</i> -блок					
3																
4		<i>d</i> -блок														
5																
6																
7																

6	<i>f</i> -блок
7	

- *длиннопериодный* вариант таблицы включает все четыре блока элементов – *f*-элементы расположены в шестом и седьмом периодах между IIIВ и IVВ подгруппами соответственно. Этот вариант наиболее точно отражает основной смысл Периодического закона, но не компактен и поэтому редко используется на практике.

Другим структурным элементом периодической системы является *группа* – вертикальный ряд элементов разных периодов с одинаковым числом валентных электронов.

*Подгруппа* – это вертикальный ряд элементов с одинаковой электронной конфигурацией валентных электронов. Различают *главные подгруппы (А)*, объединяющие *s*- или *p*-элементы, и *побочные подгруппы (В)*, содержащие *d*-элементы.

Совпадение электронной конфигурации атомов приводит к близости химических свойств элементов одной подгруппы. Такое сходство называют *групповой аналогией*.

Периодический закон не имеет строгого математического выражения, но последовательность расположения элементов в периодической системе, связанная со строением их атомов, описывается *правилами Клечковского*:

- 1). Энергетические подуровни заполняются электронами в порядке увеличения суммы значений  $n$  и  $l$ .
- 2). При равном значении суммы  $n + l$  подуровни заполняются в порядке увеличения значения главного квантового числа  $n$ .

Из этих правил следует, что при каждом значении  $n$ , то есть в каждом периоде, будет повторяться определённая последовательность заполнения электронами валентных подуровней. Таким образом, налицо связь электронной конфигурации атомов с их положением в периодической системе, отражающая физический смысл периодического закона:

**Периодическое повторение строения валентных электронных оболочек атомов, при увеличении значения главного квантового числа, приводит к периодическому повторению химических свойств элементов.**

Сформулированный в 1869 году Периодический закон основывался на известных эмпирических данных для 63-х элементов (около половины известных к настоящему времени) и нашёл подтверждение в последующих работах учёных.

Однако признание в учёных кругах этот закон приобрёл не сразу. В подтверждение верности своих взглядов, Менделеев описал свойства трёх ещё неоткрытых элементов. Через пять лет, в 1875 г., французский учёный Лекок де Буабодран открыл новый металл и назвал его галлием. По ряду свойств галлий совпадал с экаалюминием, предсказанным Менделеевым. В 1879 г. шведский учёный Ларс Фредерик Нильсон открыл скандий, обладавший свойствами предсказанного Дмитрием Ивановичем экабора, а в 1886 г. немецкий учёный Клеменс Александр Винклер открыл германий, который оказался экасилицием. Эти открытия послужили неопровержимым доказательством справедливости Периодического закона. Все открытые впоследствии элементы нашли своё место в периодической системе элементов в соответствии со своим атомным строением и свойствами.

### **Периодичность изменения свойств атомов**

Важнейшими общими характеристиками атома являются: потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и радиус атома.

**Потенциал ионизации ( $I$ )** – энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома. Различают  $I_1$ ,  $I_2$  и последующие потенциалы ионизации, соответствующие отрыву первого, второго и т.д. электронов от атома. Энергии  $I_1$  с увеличением порядко-

вого номера элементов изменяются периодически. В периоде энергия ионизации возрастает, а в группе сверху вниз – уменьшается.

**Сродство к электрону** ( $\epsilon$ ) – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому. Энергия сродства к электрону по мере увеличения порядкового номера элементов в периоде возрастает, а в группе – падает.

**Электроотрицательностью** называют способность атома притягивать к себе общие электронные пары в молекуле сложного вещества. В периоде с увеличением порядкового номера электроотрицательность атомов возрастает, а в группе – падает.

Современное понятие об электроотрицательности атомов было введено американскими химиками Лайнусом Полингом и Робертом Малликеном в 1932 – 1934 г.г. Малликен предложил метод расчёта электроотрицательности атома как полусуммы  $I$  и  $\epsilon$  для данного атома. Однако этот способ не всегда приемлем, так как значение сродства к электрону не всегда можно точно измерить. В настоящее время широкое распространение получила шкала относительных электроотрицательностей Полинга, основанная на термохимических данных (см. приложение). Величину относительной электроотрицательности (ОЭО) элемента можно использовать для характеристики его металлических или неметаллических свойств.

Отсутствие чётких пространственных границ у атома следует из вероятностного подхода к описанию положения электрона относительно ядра. Чем дальше от ядра, тем вероятность нахождения электрона в данной точке пространства меньше. Поэтому за радиус атома принимают радиус сферы, в которой заключена подавляющая часть электронной плотности.

**Радиусом Ван-дер-Ваальса** считают половину межъядерного расстояния между ближайшими одинаковыми атомами, несвязанными между собой химической связью и принадлежащими разным молекулам. В периоде радиус атома уменьшается, а в группе – возрастает.

Общими химическими свойствами элементов, изменяющимися периодически, являются: металличность или неметаллическость, кислотно-основные свойства, окислительно-

восстановительные свойства. Это наиболее типичные и характерные свойства элементов, проявляющиеся во многих соединениях. Важным свойством является также способность к комплексообразованию, но проследить периодичность её изменения довольно сложно.

**Металлы и неметаллы.** Ещё в конце XVIII в., основываясь на характерных физических свойствах простых веществ, элементы стали делить на металлы и неметаллы. В настоящее время понятия металличности и неметалличности основаны на способности атомов определённым образом участвовать в образовании химических связей – отдавая или приобретая валентные электроны.

**Металличность** – это способность атома отдавать электроны при образовании химических связей в сложных веществах. Количественно металлические свойства атома характеризуются значением потенциала ионизации. Чем меньше потенциал ионизации, тем сильнее выражены металлические свойства элемента, тем легче он образует положительно заряженные ионы, т.е. выше его *электроположительность*. В свою очередь относительная электроотрицательность характеризует степень металличности (неметалличности) элемента. Для металлов ОЭО принимает значения от 0,7 для франция до 2,0 у таллия. Как правило, элементы с выраженной амфотерностью свойств обладают ОЭО в пределах 1,5-2,3.

**Неметалличность** – это способность атома присоединять электроны при образовании химических связей в сложных веществах. Неметаллические свойства характеризуются величиной сродства к электрону. Чем больше энергия сродства к электрону, сильнее выражены неметаллические свойства элемента и выше его электроотрицательность. ОЭО неметаллов выше 2,5.

В периоде по мере увеличения заряда ядра атомов и заполнения внешней электронной оболочки взаимодействие внешних электронов с ядром усиливается. Поэтому в периоде слева направо увеличивается неметалличность атомов, а металличность – ослабевает. При этом потенциалы ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность атомов возрастают, а радиусы Ван-дер-Ваальса уменьшаются. Наибольшими значениями потенциала ионизации обладают благородные газы, а максимальное

значение сродства к электрону характерно для *p*-элементов VII группы.

В главных подгруппах сверху вниз по мере увеличения числа энергетических уровней, возрастает радиус атомов, и происходит ослабление взаимодействия внешних электронов с ядром. Поэтому в главных подгруппах сверху вниз усиливаются металлические свойства, а неметаллические – ослабевают. Потенциалы ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность атомов в группе уменьшаются.

**Кислотно-основные свойства.** Способность атомов образовывать основные или кислотные соединения по мере увеличения порядкового номера меняется периодически. Наиболее электроположительные элементы – щелочные металлы – стоящие в начале периода образуют сильные основания. С увеличением порядкового номера элементов основные свойства их оксидов и гидроксидов сменяются амфотерными, которые в конце периода переходят в кислотные. Эта закономерность наглядно видна на примере свойств гидроксидов элементов третьего периода:

NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
сильное основание	слабое основание	амфотерный гидроксид	очень слабая кислота	слабая кислота	сильная кислота	очень сильная кислота

В периодах слева направо увеличивается способность элементов образовывать кислотные соединения и уменьшается способность к образованию основных.

В главных подгруппах сверху вниз по мере увеличения электроположительности атомов усиливается их способность образовывать основные соединения. Однако, для элементов VI-VII групп сила бескислородных кислот возрастает.

**Окислительно-восстановительные свойства.** Окислительные свойства атомов возрастают по мере увеличения их электроотрицательности. В периоде с увеличением порядкового номера усиливаются окислительные свойства и ослабевают восстановительные. В группах восстановительная активность возрастает, а окислительная – падает. Так в IA группе самым сильным восстановителем является франций, а в VIIA самым слабым окислителем – иод.



## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 2.2

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Порядковый номер элемента совпадает с ...	а) числом нейтронов в ядре атома б) числом электронов на внешнем уровне в) зарядом ядра атома г) атомной массой элемента
2.	Периодом в периодической системе называют ...	а) горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке увеличения заряда ядра атома б) вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке увеличения заряда ядра в) горизонтальный ряд элементов, расположенных в порядке уменьшения атомной массы г) вертикальный ряд элементов, расположенных в порядке уменьшения атомной массы
3.	Выберите два утверждения справедливые для ряда элементов Na Mg Al Si P: «Слева направо ...»	а) возрастает сродство к электрону б) усиливаются металлические свойства атомов в) уменьшается потенциал ионизации атомов г) усиливаются неметаллические свойства атомов
5.	Расположите элементы в порядке увеличения их электроотрицательности Br C O F Al Ca Cs	:
6.	Наиболее сильной кислотой является ...	а) HI б) HF в) HCl г) HBr
7.	Наиболее сильными основными свойствами обладает гидроксид...	а) Na б) Li в) K г) Rb

8.	Наименее сильным окислителем является ...	а) Cl <sub>2</sub> б) P в) Al г) Na
9.	Неметаллы отсутствуют в(о) _____ группе периодической системы	а) 4 б) 2 в) 1 г) 3

## 2.3 Типы химических связей

Первые представления о существовании связей между мельчайшими частицами вещества – атомами – появились благодаря работе Уильяма Хиггинса в 1789г. Позже, в 1852г., исследуя состав металлоорганических соединений, Эдуард Франкленд сформулировал понятие **валентности**, как способности атомов соединяться с определенным числом других атомов. После открытия Франкленда стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых их валентностью. В частности немецкими химиками Фридрихом Кекуле и Адольфом Кольбе было установлено, что азот и фосфор трёхвалентны, а углерод четырёхвалентен. Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определённое строение.

Главная роль в создании, обосновании и подтверждении теории химического строения принадлежит русскому химику Александру Михайловичу Бутлерову (1861г.), хотя кроме него элементы этой теории начали разрабатывать А. Купер в Англии и А. Кекуле в Германии.

***Основные положения теории химического строения А.М.Бутлерова.***

- Молекулы имеют определенное химическое строение, под которым подразумевают порядок связей атомов в молекуле.
- Свойства молекулы определяются её химическим строением и природой образующих её атомов.
- Изучая химические превращения вещества, можно установить его химическое строение.

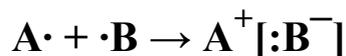
Валентность следует рассматривать как формальную числовую характеристику элемента, хотя и тесно связанную с химической связью. Впервые представления о химической связи были введены А. М. Бутлеровым в 1861г., хотя природу и механизм её образования он не рассматривал.

Электронная теория химической связи сформировалась только в 20-х годах XX века. Квантовая химия описывает **химическую связь** как *результат электростатического взаимодействия между валентными электронами и положительно заряженными ядрами взаимодействующих атомов*. Это взаимодействие обязательно должно приводить к уменьшению общей энергии системы, т.е. должно быть энергетически выгодно.

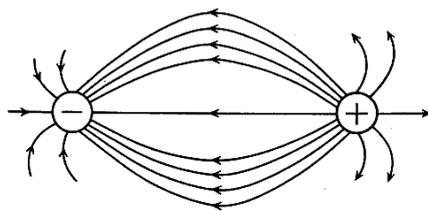
### 2.3.1 Ионная связь

В 1916 г. немецкий физик Вальтер Коссель выдвинул гипотезу, которая легла в основу теории *ионной химической связи*. Согласно представлениям Косселя разнородные атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней восьмиэлектронной оболочки благородных газов. Достичь такого состояния нейтральные атомы могут, только обмениваясь электронами. Отдавая электрон, атом приобретает положительный заряд, принимая электрон – образует отрицательно заряженный ион.

**Ионная связь** образуется за счёт электростатического притяжения разнозаряженных ионов, образующихся при полном смещении общей электронной плотности к более электроотрицательному атому.



Такая химическая связь возникает между элементами резко отличающимися по электроотрицательности (более 1,5 по шкале Полинга), например, между элементами IA и VIIA подгрупп. Так как линии напряжённости электрического поля ионов равномерно распределены в пространстве, ионная связь *ненаправленная* и может образовываться с неограниченным числом противоположно заряженных частиц, т.е является *ненасыщаемой*.



**Рисунок 2.2** Схема образования ионной связи.

Идеально ионных химических связей не существует. Дело в том, что потенциал ионизации первого порядка даже для наиболее электроположительных щелочных металлов выше, чем энергия сродства к электрону для типичных неметаллов. Так, для натрия первый ионизационный потенциал равен 5,14 эВ, а энергия сродства для атома хлора -3,7эВ. Поэтому образование молекулы NaCl оказывается энергетически невыгодным. Кроме того, с точки зрения квантовой механики вероятность нахождения электрона на орбитали электроположительного атома не может равняться нулю, т.е. не может осуществляться полный переход электрона на орбиталь электроотрицательного атома. Таким образом, вопреки установившемуся мнению, идеально ионных соединений не существует. Следует говорить о преимущественно ионных соединениях.

К сожалению, представления Коссея не объясняли образование химической связи в молекулах простых веществ или между атомами с близкими значениями электроотрицательности.

### **2.3.2 Ковалентная связь**

В том же 1916 г. американский физхимик Гилберт Льюис высказал идею о том, что *ковалентная химическая связь* образуется за счёт электронной пары, находящейся в общем владении двух атомов, образующих химическую связь. Такое обобществление позволяет каждому из атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию благородного газа. Эта теория называется сейчас *электронной теорией связи*.

**Ковалентная химическая связь** образуется за счёт формирования общей (связывающей) электронной пары между взаимодействующими атомами. Например, в молекуле водорода одна связывающая электронная пара **H : H**. Такую связь называют *одинарной*. Возникновение кратной связи (*двойной* или *тройной*) равносильно образованию двух или трёх общих электронных пар.

Например, при образовании молекулы азота  $:\text{N} :: \text{N}:$  формируются тройная связь.

В 1927 г. Вальтер Гейтлер и Фриц Лондон впервые нашли приближённое решение уравнения Шрёдингера для молекулы  $\text{H}_2$ . Позднее этот метод был применен к описанию более сложных молекул. Квантово-механический подход, использованный Гейтлером и Лондоном, показал, что для образования общей электронной пары необходимы только два электрона, которые сформировав связывающую пару становятся неразличимыми: оба в равной мере принадлежат обоим атомам. Таким образом, ковалентная связь является *насыщаемой*.

В зависимости от природы, образующих химическую связь атомов различают полярную и неполярную ковалентную связь.

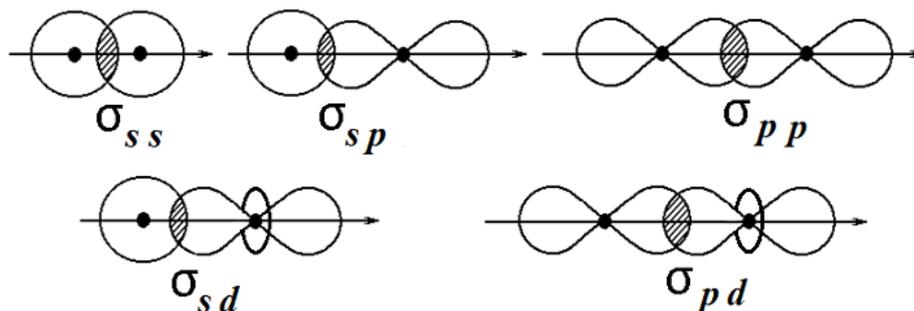
**Неполярная ковалентная связь** образуется в простых веществах молекулярного или кристаллического строения между атомами одного элемента. В этом случае общая электронная плотность находится строго симметрично относительно связанных атомов. Поэтому поляризация атомов в молекулах или кристаллах простых веществ отсутствует.

**Полярная ковалентная связь** образуется в сложных веществах между разными по электроотрицательности атомами. При образовании полярной ковалентной связи общая электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому. Это равносильно возникновению у атомов частичных электрических зарядов.

В результате образования полярных связей электронная плотность в молекуле распределяется неравномерно и возможно образование частиц, обладающих разной локализацией положительного и отрицательного заряда в пространстве – *диполей*. Чем дальше друг от друга геометрические центры положительного и отрицательного заряда, тем полярнее молекула и выше её дипольный момент.

Ковалентная связь *направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков связывающихся атомов*, как на рисунке 2.3. В молекулах, состоящих из трёх и более атомов, направленность связей характеризуется *валентными углами* – углами между связями. Существуют различные экспериментальные методы, позволяющие достаточно точно измерять валентные уг-

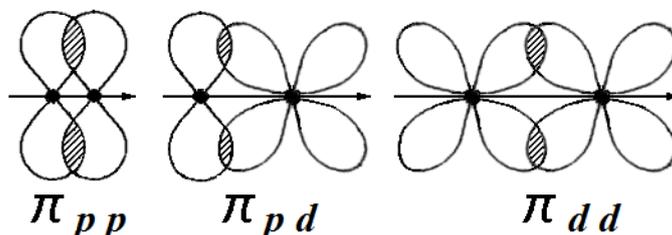
лы и устанавливать строение и структуру многоатомных молекул.



**Рисунок 2.3** Схемы перекрывания  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -облаков при образовании ковалентной  $\sigma$ -связи.

Возможны разные варианты перекрывания электронных облаков. Если общая электронная плотность находится на межъядерной оси, то образуется  $\sigma$ -связь. Такое перекрывание осуществляется при образовании одинарной связи (рис.2.3).

При образовании кратных связей перекрывание  $p$ - $p$ ,  $p$ - $d$  и  $d$ - $d$  облаков возможно только над и под линией, соединяющей ядра связывающихся атомов (рис.2.4). Если перекрывание атомных орбиталей происходит по обе стороны от межъядерной оси, то образуется  $\pi$ -связь.



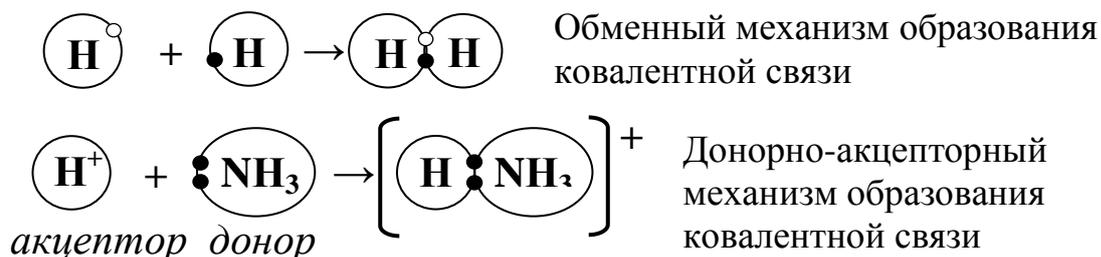
**Рисунок 2.4** Схемы перекрывания  $p$ - и  $d$ -облаков при образовании ковалентной  $\pi$ -связи.

Между  $\sigma$ - и  $\pi$ -связью есть существенные различия в энергии связи. Кроме того, при образовании между атомами  $\sigma$ -связи сохраняется их способность к свободному вращению вокруг межъядерной оси. Напротив, при образовании  $\pi$ -связи осевое вращение невозможно, так как  $\pi$ -связь имеет две области перекрывания.

### Механизм образования химической связи

Существует два механизма формирования общей электронной пары. В случае образования химических связей по обменному механизму, взаимодействующие атомы расходуют на формирова-

ние связывающей пары неспаренные электроны, как в случае образования молекулы водорода на рис. 2.5.



**Рисунок 2.5** Механизмы образования химической связи

Образование химической связи по *донорно-акцепторному механизму* происходит за счёт неподелённой пары электронов одного атома и свободной орбитали второго. В примере на рис.2.5 катион водорода имеет свободную атомную орбиталь, а атом азота в молекуле аммиака обладает парой электронов. При образовании связывающей пары, атом азота, являясь *донором*, располагает свою пару электронов на орбитали *акцептора* – атома водорода. Сформировавшаяся четвертая связь атома азота в катионе аммония ничем не отличается от других химических связей.

*Соединения, в которых хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму называют **комплексными** или **координационными**.*

### Степень окисления

В результате образования химических связей в молекулах, многоатомных ионах и кристаллах сложных веществ у атомов формируются электрические заряды. Для упрощения составления формул, классификации веществ и расстановки стехиометрических коэффициентов в химии вводят понятие *степени окисления*.

***Степень окисления** – это условный заряд атома, показывающий количество отданных или принятых им электронов, при образовании ионных связей в молекуле или ионе.*

Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю. Высшая степень окисления атома для элементов главных подгрупп периодической системы совпадает с номером группы. Низшая (отрицательная) степень окисления возникает у наиболее электроотрицательных атомов в молекуле при присоединении

электронов. Её можно вычислить, если из восьми вычесть номер группы, в которой расположен элемент.

**Таблица 2.1** Возможные степени окисления элементов главных под-  
групп

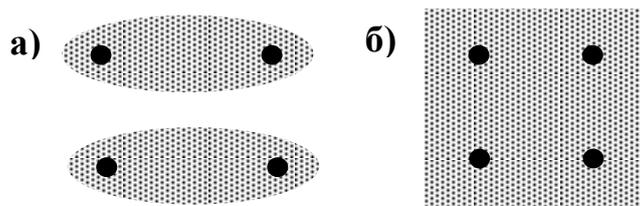
Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Степени окисления	+1	+2	+1,+3	-4, +2, +4	-3, +1, +2, +3, +4, +5	-2, +2, +4, +6	-1, +1, +3, +5, +7

Из определения видно, что понятие степени окисления является условной величиной. Экспериментально определяемые истинные заряды атомов в соединениях далеки от формальных значений степеней окисления. Так, например, в молекуле HF заряды атомов водорода и фтора в действительности равны +0,17 и -0,17, а степени окисления предполагаются равными +1 и -1 соответственно.

Нельзя отождествлять степень окисления и валентность атомов, даже если их численные значения совпадают. Валентность по определению равна числу связей, образуемых атомом в молекуле, и не может иметь отрицательное значение или равняться нулю. Степень окисления характеризует число валентных электронов, принимающих участие в образовании связывающих пар по обменному механизму, и не учитывает связи образованные по донорно-акцепторному.

### 2.3.3 Металлическая связь

Находясь в твердом состоянии, металлы и сплавы образуют вещества с металлической кристаллической решеткой, структурным элементом которой являются атомы металлов. Каждый атом в такой структуре связан с шестью, восемью или двенадцатью соседними атомами химической связью. Металлы отличаются небольшим количеством валентных электронов (1 или 2) и низкими значениями потенциалов ионизации. Поэтому при образовании химических связей происходит формирование общей электронной плотности для всех атомов, образующих кристалл (рис. 2.6 б).



**Рисунок 2.6** Распределение электронной плотности при образовании ковалентной (а) и металлической связи (б).

*Металлическая химическая связь* образуется за счёт обобществления валентных электронов атомов, образующих кристаллическую решетку – это многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов. По своей природе она похожа на ковалентную неполярную или слабо полярную связь, но в отличие от неё является ненаправленной. Металлическая связь встречается в кристаллах металлов и металлоподобных веществ.

Кристаллическую решетку металла условно можно представить как положительно заряженный остов из ядер атомов с внутренними электронными оболочками, окружённый валентными электронами – «электронным газом», равномерно распределённым по всему объёму кристалла. Электронный газ компенсирует электростатическое отталкивание ядер атомов и обеспечивает устойчивость металлического состояния.

Представление об электронном газе объясняет многие специфические свойства металлов – электропроводность, теплопроводность, металлический блеск. Низкие значения энергии ионизации атомов металла обеспечивают подвижность электронов, которые при наложении электрического поля легко перемещаются в кристалле. Высокая теплопроводность объясняется способностью электронов переносить кинетическую энергию. Электронный газ может отражать световую энергию и поэтому металлы отличаются особым блеском.

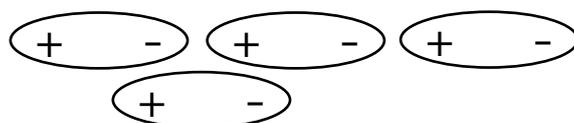
Обобщая сведения о природе внутримолекулярных химических связей, хочется сделать вывод:

**Химическая связь – это явление взаимодействия атомов, приводящее к формированию общей электронной плотности, сопровождающееся понижением общей энергии системы.**

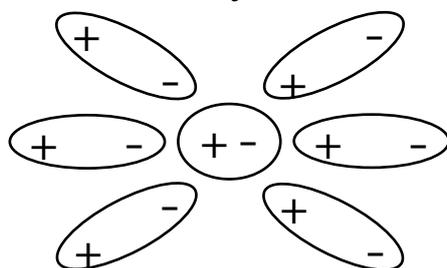
### 2.3.4 Межмолекулярные взаимодействия

Электрически нейтральные атомы и молекулы способны к дополнительному взаимодействию друг с другом. Очень слабые силы притяжения между атомами или молекулами, проявляющиеся на расстояниях, превосходящих размеры частиц, называют межмолекулярным притяжением или *силами Ван-дер-Ваальса*. Они действуют в веществах, находящихся в жидком или твердом состоянии. В газообразном состоянии взаимодействие между частицами практически отсутствует. Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и рассматривается как результат действия трех эффектов – ориентационного, индукционного и дисперсионного.

*Ориентационный эффект* возникает только в полярных веществах, молекулы которых представляют собой диполи. При этом молекулы вещества поворачиваются друг к другу разноименными полюсами и в результате такого диполь-дипольного взаимодействия определенным образом ориентированы в пространстве.



*Индукционный эффект* связан с процессами поляризации молекул диполями окружающей среды. При этом возникает наведённый или индуцированный диполь. Наложение индукционного эффекта на диполь-дипольное взаимодействие, увеличивает взаимное притяжение молекул.



*Дисперсионный эффект* возникает при взаимодействии любых атомов и молекул независимо от их строения и полярности. Характерной особенностью дисперсионных сил является их универсальность.

Общим для рассмотренных эффектов является то, что все они уменьшаются обратно пропорционально шестой степени рас-

стояния между взаимодействующими частицами, т.е. очень быстро падают с увеличением расстояния.

Наиболее сильным проявлением межмолекулярного взаимодействия является образование *водородной связи*, носящей промежуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействием.

***Водородная связь возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом элемента (F, O, N, S, Cl) другой молекулы.***

Водородная связь имеет электростатическую природу. Она характеризуется насыщенностью и направленностью взаимодействия атомов друг с другом.

Водородная связь играет огромное значение в неорганической и органической химии, так как обуславливает способность молекул к ассоциации и образованию дополнительных внутримолекулярных связей. Так, благодаря образованию внутримолекулярных водородных связей формируется вторичная и последующие структуры белковой молекулы.

Многие физические свойства веществ с водородной связью выпадают из общего хода их изменения в ряду аналогов. Ассоциация молекул приводит к уменьшению летучести жидкостей, увеличению вязкости, диэлектрической проницаемости, температуры кипения и так далее. Как, например, для воды, аммиака, спиртов, пероксида водорода, серной кислоты, гидразина и многих других веществ.

Универсальность водородной связи заключается в распространённости в природе воды и соединений со связями О-Н. Низкая энергия водородной связи, способность легко распадаться и восстанавливаться при комнатной температуре вместе с её огромной распространённостью обуславливает значение водородной связи в биологических системах.



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА**  
по теме 2.3

ВОПРОСЫ:		ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:				
1.	Укажите валентность атомов в молекулах: 1) кислород в $O_2$ 2) азот в $N_2$ 3) азот в $NH_4^+$ 4) фосфор в $H_3PO_4$	а) 3 б) 4 в) 5 г) 2	1	2	3	4
2.	Атом с электронной конфигурацией в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ образует водородное соединение типа...	а) ЭН б) ЭН <sub>2</sub> в) ЭН <sub>3</sub> г) ЭН <sub>4</sub>				
3.	Молекула оксида углерода (IV) содержит _____ связи.	а) 2σ б) 2σ и 1π в) 2σ и 2π г) 1σ и 1π				
4.	Наибольшее число π-связей содержится в молекуле ...	а) HClO <sub>4</sub> б) HPO <sub>3</sub> в) H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> г) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
5.	Установите соответствие электронной конфигурации атома и его высшей степени окисления: 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ 2) $1s^2 2s^2$ 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	а) +6 б) +5 в) +2 г) +7	1	2	3	4
6.	Формула высшего оксида элемента, электронная конфигурация атома которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , имеет вид ...	а) Э <sub>2</sub> O б) ЭO <sub>2</sub> в) ЭO <sub>3</sub> г) Э <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
7.	Частицей, которая может являться донором электронной пары, является ...	а) CaH <sub>2</sub> б) BH <sub>3</sub> в) NH <sub>3</sub> г) CH <sub>4</sub>				

8. Какие виды химической связи встречаются в молекулах:
- |                        |                                 |
|------------------------|---------------------------------|
| 1) N <sub>2</sub>      | а) металлическая                |
| 2) PH <sub>3</sub>     | б) ковалентная полярная         |
| 3) KClO <sub>4</sub>   | в) ковалентная неполярная       |
| 4) Fe <sub>крис.</sub> | г) ионная, ковалентная полярная |

	1	2	3	4
9. Водородные связи образуются между молекулами веществ ...				

- а) вода  
 б) этан  
 в) аммиак  
 г) метан



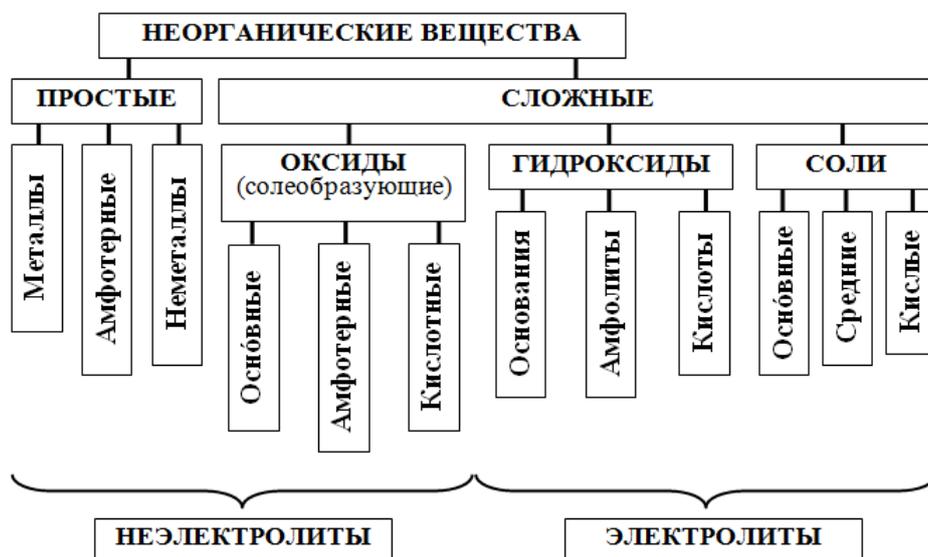
## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 2

1. Какие частицы образуют атом? Что такое изотопы?
2. Чем занимается квантовая механика? Назовите фамилии основателей квантовой механики.
3. Сформулируйте постулаты Бора. В чём отличие объектов микромира от макрообъектов?
4. В чём заключается вероятностный подход к описанию положения микрочастицы в пространстве? Что такое орбиталь?
5. Что собой представляют квантовые числа? Сформулируйте физический смысл главного, орбитального, магнитного и спинового квантового числа.
6. Назовите принципы распределения электронов по атомным орбиталям.
7. Чем электронно-структурные формулы отличаются от электронных формул? Приведите примеры таких формул для атомов лития, хлора, кальция и ванадия.
8. Приведите современную формулировку Периодического закона. Что называют периодом, группой и подгруппой периодической системы?
9. Сформулируйте правило Клечковского. В чём физический смысл Периодического закона?
10. Какие характеристики атомов элементов периодически меняются с увеличением заряда ядра?
11. Как изменяются в периоде и в группе периодической системы: а) металлические и неметаллические свойства, б) кислотно-основные свойства, в) окислительно-восстановительные свойства элементов?
12. Сформулируйте определения понятий валентность, химическая связь, степень окисления. В чём разница между ними?
13. Что такое ионная связь? Почему её называют научной абстракцией?
14. Какая связь называется ковалентной? В чём разница между ковалентной полярной и неполярной связью? Что такое диполь?
15. Объясните чем  $\sigma$ -связь отличается от  $\pi$ -связи. Какие существуют механизмы образования общей электронной пары?
16. Какая связь называется металлической? Что у неё общего и различного с ковалентной связью?
17. Что называют силами Ван-дер-Ваальса? Какую связь называют водородной? В каких веществах она встречается?



### 3. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Все вещества делят на простые и сложные. *Простые вещества* состоят из атомов одного вида, молекулы сложных построены из разных атомов. По химическим свойствам среди простых веществ можно выделить металлы, неметаллы и амфотерные металлы и металлоиды. *Сложные вещества* состоят из разных видов атомов. Неорганические соединения принято подразделять на оксиды, гидроксиды и соли. Оксиды и гидроксиды в зависимости от природы образующих их элементов могут проявлять основные, кислотные или амфотерные свойства. Как правило, соединения металлов обладают основными, неметаллов – кислотными, амфотерных элементов – амфотерными свойствами. Между собой основные и кислотные соединения взаимодействуют с образованием солей. Эту реакцию называют нейтрализацией. В зависимости от состава выделяют средние соли, которые можно рассматривать как продукт полной нейтрализации кислоты и основания, и основные или кислые соли – продукт неполной нейтрализации основания или кислоты соответственно.



По характеру взаимодействия с водой все химически инертные к воде вещества делят на электролиты и неэлектролиты. Электролиты в водных растворах подвергаются электролитическому распаду, образуя заряженные ионы. Неэлектролиты к электролитической диссоциации не способны.

## Общие свойства классов неорганических соединений.

### 3.1 Простые вещества

**Физические свойства простых веществ.** Металлы и элементы с амфотерными свойствами соединений в обычных условиях представляют собой твердые (кроме ртути) вещества атомарного строения с металлической кристаллической решеткой. Температуры плавления металлов находятся в интервале от  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  для ртути до  $3410\text{ }^{\circ}\text{C}$  в случае вольфрама. В зависимости от плотности, все металлы делятся на лёгкие (от  $0,53$  до  $5\text{ г/см}^3$ ) и тяжёлые (от  $5$  до  $22,5\text{ г/см}^3$ ).

Особенности металлической связи влияют на физические свойства простых веществ. Так пластичность, характерная практически для всех металлов, возникает в результате смещения слоёв кристаллической решетки относительно друг друга без разрыва химической связи. Одними из самых пластичных являются золото, серебро и медь. Пластичность зависит от чистоты металла. Даже при небольшом количестве примесей металл может стать твердым и хрупким. Подвижность электронов, образующих металлическую связь, определяет такие важные свойства металлов как тепло- и электропроводность. Одними из лучших проводников тепла и электричества являются серебро, медь, алюминий, а также натрий. Металлический блеск большинства металлов также связан с особенностями взаимодействия света с металлической поверхностью.

Физические свойства простых веществ неметаллов отличаются разнообразием. В обычных условиях среди неметаллов встречаются твердые (углерод, фосфор, сера, иод и др.), жидкие (бром) и газообразные (водород, кислород, фтор, хлор и др.) вещества. Неметаллы могут иметь как атомарное (алмаз  $\text{C}$ , графит  $\text{C}$ , красный фосфор  $\text{P}$ , кремний  $\text{Si}$ , благородные газы и др.), так и молекулярное (водород  $\text{H}_2$ , кислород  $\text{O}_2$ , озон  $\text{O}_3$ , азот  $\text{N}_2$ , белый фосфор  $\text{P}_4$ , фтор  $\text{F}_2$ , хлор  $\text{Cl}_2$ , бром  $\text{Br}_2$ , иод  $\text{I}_2$ , сера  $\text{S}_8$  и др.) строение. При этом для одного элемента могут существовать *аллотропные модификации*, отличающиеся друг от друга разным строением, например, кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ , красный  $\text{P}$  и белый  $\text{P}_4$  фосфор. Для углерода в настоящее время известно 9 аллотроп-

ных модификаций, самые известные из них алмаз и графит. В твердом состоянии для неметаллов характерно образование между атомами ковалентных неполярных связей. Поэтому твердые неметаллы хрупкие. За исключением графита не проводят тепло и электрический ток. Многие неметаллы обладают характерной окраской: сера – желтая, хлор – желто-зеленый, бром – темно-рыжий, кристаллический иод – темно-фиолетовый и т.д. Некоторые газообразные неметаллы имеют специфический запах.

**Химические свойства простых веществ.** Металлы и элементы с амфотерными свойствами обладают 1-м, 2-мя или 3-мя валентными электронами. Относительная электроотрицательность (ОЭО) для металлов имеет низкие значения менее 1,5. Амфотерные металлы и металлоиды обладают промежуточными значениями  $ОЭО = 2,0 \pm 0,2$ . Поэтому для них характерны преимущественно восстановительные свойства и степени окисления +1, +2, +3. Для неметаллов характерны достаточно большие значения ОЭО (от 2,5 до 4,0). Поэтому наряду с положительными степенями окисления и проявлением восстановительных свойств, неметаллы могут демонстрировать отрицательные степени окисления и свойства окислителей.

<b>Металлы (<i>M</i>) и амфотерные элементы (<i>Э</i>)</b>	<b>Неметаллы (<i>неM</i>)</b>
<p>1). <i>M</i> реагируют с <i>неM</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• кислородом с образование оксидов и пероксидов,</li> <li>• другими неметаллами (<math>Cl_2</math>, <math>Br_2</math>, S, P, <math>N_2</math>, ...) с образованием солей.</li> </ul> <p>2). Активные <i>M</i> реагируют с кислотами (кроме <math>HNO_3</math>) с выделением водорода.</p> <p>Малоактивные <i>Э</i> реагируют со щелочами в водной среде с выделением водорода.</p> <p>3). <i>M</i> реагируют с оксидами и солями менее активных металлов.</p> <p>4). <i>M</i> реагируют с другими окислителями</p>	<p>1). <i>неM</i> как окислители:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• реагируют с металлами,</li> <li>• реагируют с водородом,</li> <li>• реагируют со сложными веществами-восстановителями.</li> </ul> <p>2). <i>неM</i> как восстановители:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• реагируют с более активными неметаллами,</li> <li>• реагируют со сложными веществами-окислителями.</li> </ul>

## 3.2 Оксиды

Оксиды являются одним из самых распространённых видов бинарных соединений. При этом отличительной чертой их является наличие в молекуле кислорода. *Оксиды – это сложные вещества, состоящие из атомов двух видов, один из которых кислород в степени окисления -2.*

По химическим свойствам оксиды делят на две группы:

*Несолеобразующие* оксиды, которые не вступают в реакции друг с другом и с водой без изменения степени окисления элементов. К ним относятся:  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}$  и др.

*Солеобразующие* оксиды способны реагировать друг с другом с образованием солей. Многие из них реагируют с водой с образованием соответствующих оснований и кислот. Поэтому солеобразующие оксиды подразделяют на *основные, кислотные и амфотерные*.

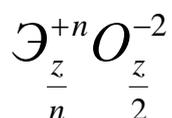
К основным, как правило, относят оксиды металлов, к кислотным – оксиды неметаллов, оксиды амфотерных элементов в промежуточных степенях окисления обладают амфотерными свойствами. Уменьшение степени окисления элемента делает оксид более основным, наоборот, увеличение степени окисления – более кислотным (например,  $\text{CrO}$  – основной оксид,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – амфотерный,  $\text{CrO}_3$  – кислотный). Многие оксиды, например  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , содержащие элемент в разных степенях окисления, являются двойными оксидами:  $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Среди оксидов, особенно среди оксидов *d*-элементов, много нестехиометричных соединений.

Для названия веществ используют разные виды номенклатуры: научную номенклатуру, традиционную (или полусистематическую) и тривиальную. Правила научной номенклатуры были сформулированы в 1961г. на Международном съезде IUPAC. По отношению к неорганическим веществам чаще используют традиционную номенклатуру, разработанную Берцелиусом и Лавуазье, представляющую собой систему приставок и суффиксов. Кроме традиционных у многих веществ существуют тривиальные названия, которые прочно закрепились за ними в связи с особенностями их свойств, методов получения, использования и т.п.

**Традиционное название оксида** строится следующим образом: сначала произносят слово «оксид», а затем называют образующий его элемент. Если элемент имеет переменную валентность (степень окисления), то она указывается римской цифрой в круглых скобках в конце названия:

$K_2O$  – оксид калия,  $SO_2$  – оксид серы (IV).

При составлении формул необходимо помнить, что молекула всегда электронейтральна, т.е. она содержит одинаковое число положительных и отрицательных зарядов. Степень окисления кислорода в оксидах всегда  $-2$ , степень окисления элемента  $+n$ . Выравнивание зарядов производят индексами, которые вычисляют с использованием наименьшего общего кратного ( $z$ ) между 2 и  $n$ . Индексы ставят внизу справа от элемента.



Например: оксид алюминия –  $Al_2^{+3}O_3^{-2}$

В таблице 3.1 приведены тривиальные названия некоторых наиболее распространённых оксидов.

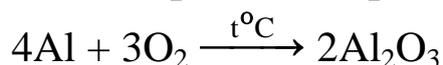
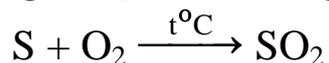
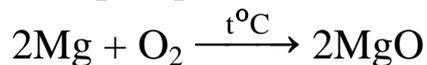
**Таблица 3.1. Тривиальные названия оксидов**

Формула	Название вещества
CO	угарный газ
CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (тв)	углекислый газ, сухой лёд
N <sub>2</sub> O	веселящий газ
NO <sub>2</sub>	бурый газ
SO <sub>2</sub>	сернистый газ (ангидрид)
SO <sub>3</sub>	серный газ (ангидрид)
SiO <sub>2</sub>	кремнезём, песок
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	глинозём
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	фосфорный ангидрид
CaO	жжёная (негашёная) известь
MgO	жжёная магнезия
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> или FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	железная окалина, сурик железный
ZnO	цинковые белила
TiO <sub>2</sub>	титановые белила

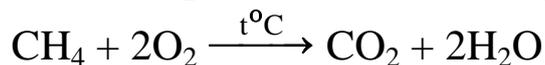
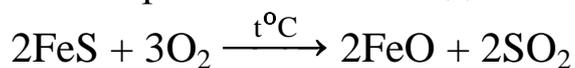
## Способы получения и свойства оксидов

### Способы получения:

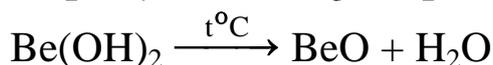
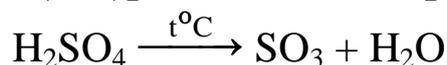
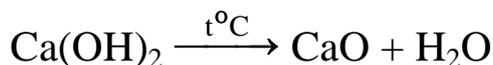
1. Окисление простых веществ. Многие простые вещества непосредственно вступают в реакцию с кислородом. При окислении металлов образуются основные, неметаллов – кислотные, амфотерных веществ – амфотерные оксиды.



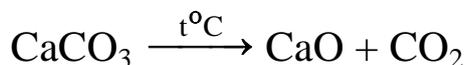
2. Окисление сложных веществ. Горение сложных веществ часто сопровождается образованием оксидов:



3. Термическое разложение гидроксидов и солей без изменения степени окисления атомов. Термическое разложение оснований сопровождается образованием основного оксида и воды, кислот – кислотного оксида и воды, амфотерных гидроксидов – амфотерного оксида и воды.



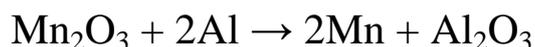
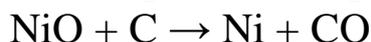
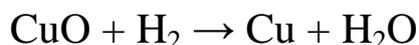
При термическом разложении солей образуются кислотный и основной оксиды.



**Физические свойства.** Все основные и амфотерные оксиды при н.у. находятся в твердом состоянии, чаще нерастворимы в воде и обладают характерной окраской. Кислотные оксиды могут существовать при н.у. как в твердом, так и в жидком или газообразном состояниях:  $\text{P}_2\text{O}_5$  – твердый,  $\text{SiO}_2$  – твердый,  $\text{CO}_2$  – газообразный,  $\text{SO}_3$  – жидкий. К воде оксиды относятся по-разному:  $\text{P}_2\text{O}_5$  – растворимый,  $\text{SiO}_2$  – нерастворимый.

### *Химические свойства оксидов:*

1. Взаимодействие оксидов с простыми веществами носит окислительно-восстановительный характер, так например, вещества, обладающие выраженной восстановительной активностью, способны восстанавливать металл из оксида:

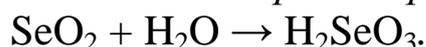


2. Взаимодействие оксидов с водой. Эта реакция протекает только при условии образования растворимого основания или растворимой кислоты по схемам:

*Основный оксид + вода → щелочь*



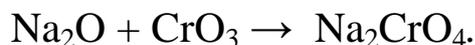
*Кислотный оксид + вода → растворимая кислота*



*Амфотерные оксиды с водой не реагируют.*

3. Взаимодействие оксидов между собой. Солеобразующие оксиды, реагируя друг с другом, образуют соли по схемам:

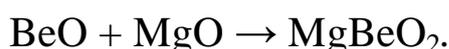
*Основный оксид + кислотный оксид → соль*



*Амфотерный оксид + кислотный оксид → соль*

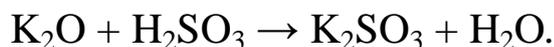


*Амфотерный оксид + основной оксид → соль*

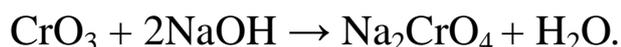


4. Взаимодействие оксидов с кислотами и основаниями приводит к образованию солей и молекул воды:

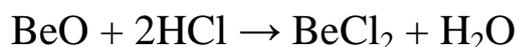
*Основный оксид + кислота → соль + вода*



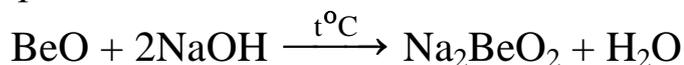
*Кислотный оксид + основание → соль + вода*



*Амфотерный оксид + кислота → соль + вода.*



*Амфотерный оксид + основание  $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$  соль + вода.*



В присутствии воды в сильнощелочной среде амфотерные оксиды образуют комплексные соединения по схеме:

*Амфотерный оксид + щелочь + вода → комплексная соль*



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА

#### по теме 3.1

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Формула высшего оксида элемента, электронная конфигурация атома которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ , имеет вид ...	а) $\text{Э}_2\text{O}_7$ б) $\text{ЭO}_2$ в) $\text{ЭO}_3$ г) $\text{Э}_2\text{O}_5$
2.	Основные оксиды это ...	а) $\text{CuO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3$ б) $\text{CO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}$ в) $\text{SO}_2$ и $\text{Cl}_2\text{O}_7$ г) $\text{CaO}$ и $\text{Na}_2\text{O}$
3.	Оксиды $\text{ZnO}$ и $\text{P}_2\text{O}_5$ являются ...	а) основным и кислотным б) кислотным и амфотерным в) амфотерным и кислотным г) основным и амфотерным
4.	При взаимодействии оксидов $\text{CaO}$ и $\text{Cl}_2\text{O}_7$ образуется ...	а) $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ б) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ в) $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ г) $\text{Ca}(\text{ClO})_2$
5.	Амфотерными свойствами обладает оксид ...	а) $\text{CrO}_2$ б) $\text{CrO}$ в) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ г) $\text{CrO}_3$
6.	В реакцию с водой не вступают оксиды ...	а) $\text{CaO}$ и $\text{CO}_2$ б) $\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}$ в) $\text{N}_2\text{O}_5$ и $\text{BaO}$ г) $\text{MgO}$ и $\text{CuO}$
7.	Укажите оксид, взаимодействующий и с кислотой и с основанием ...	а) $\text{BeO}$ б) $\text{SiO}_2$ в) $\text{CO}$ г) $\text{K}_2\text{O}$

8.	С хлороводородной кислотой взаимодействуют оксиды ...	а) SrO и K <sub>2</sub> O б) CO <sub>2</sub> и NO в) MgO и P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> г) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и CO		
9.	Укажите тривиальные названия веществ:			
	1) CO <sub>2</sub>	а) глинозём		
	2) CaO	б) песок		
	3) SiO <sub>2</sub>	в) жжёная известь		
	4) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	г) углекислый газ		
	1	2	3	4

## 3.3 Гидроксиды

Гидроксиды можно рассматривать как продукт присоединения воды к оксиду. При этом, основным оксидам соответствуют гидроксиды основного характера – *основания*, кислотным оксидам – *кислоты*, амфотерным оксидам – *амфотерные гидроксиды*. Типы гидроксидов различаются по химическим свойствам, но все они являются электролитами.

### 3.3.1 Основания

*К основаниям относятся гидроксиды, состоящие из атомов типичных металлов и одной или нескольких гидроксогрупп (ОН<sup>-</sup>).*

*С точки зрения электролитической диссоциации основания – это электролиты, способные в водном растворе или расплаве диссоциировать с образованием катионов основного остатка и гидроксид-анионов.*

По числу гидроксогрупп (*кислотности*) основания подразделяют на однокислотные (например NaOH), двухкислотные (Ca(OH)<sub>2</sub>) и многокислотные. По растворимости основания делят на растворимые (*щелочи*) и нерастворимые. К щелочам не относят слабое растворимое основание – гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH.

Основания называются следующим образом: сначала произносят слово «*гидроксид*», а затем металл, который его образует. Если металл имеет переменную валентность, то она указывается в названии:

KOH – гидроксид калия; Fe(OH)<sub>2</sub> – гидроксид железа (II).

При составлении формул оснований исходят из того, что молекула электронейтральна. Гидроксид анион всегда имеет заряд (-1). В молекуле основания их число определяется степенью окисления атома металла (+*n*). Гидроксогруппа заключается в круглые скобки, а выравнивающий заряды индекс ставится справа внизу за скобками:



где *Cat*<sup>+*n*</sup> – катион металла. Например: гидроксид магния – Mg(OH)<sub>2</sub>.

Помимо традиционных, по отношению к некоторым основаниям, в практике часто применяют тривиальные названия. В таблице 3.2 приведены тривиальные названия некоторых наиболее распространённых оснований.

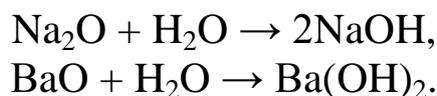
**Таблица 3.2. Тривиальные названия оснований**

Формула	Название вещества
NaOH	едкий натр, каустик
KOH	едкое кали, калиевый щёлк
Ca(OH) <sub>2</sub>	гашёная известь, известковое молоко
Mg(OH) <sub>2</sub>	магниевое молочко (исп. в медицине)
Ba(OH) <sub>2</sub>	баритовая вода
NH <sub>4</sub> OH	нашатырный спирт (водн. раствор)

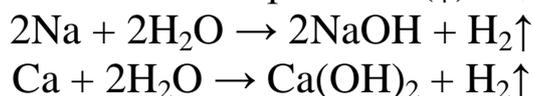
### Способы получения и свойства оснований

#### Способы получения:

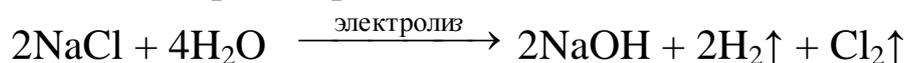
1. Взаимодействие основных оксидов с водой протекает только в случае образования растворимого основания, поэтому это способ получения щелочей.



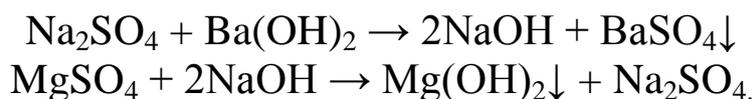
2. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой с выделением газообразного ( $\uparrow$ ) водорода.



3. Промышленным способом получения щелочей является электролиз водных растворов солей.



4. Взаимодействие солей со щелочами может являться способом получения как щелочи, так и труднорастворимого ( $\downarrow$ ) основания.



**Физические свойства.** Все основания являются твердыми веществами. Щелочи – это белые кристаллические вещества, мылкие на ощупь, вызывающие сильные ожоги при попадании на

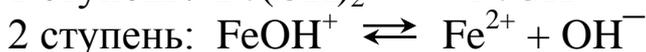
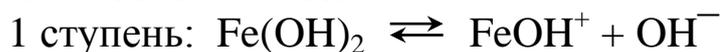
кожу. Поэтому они называются «едкими». При работе со щелочами необходимо соблюдать определенные правила и использовать индивидуальные средства защиты (очки, резиновые перчатки, пинцеты и др.). Если щелочь попала на кожу необходимо промыть это место большим количеством воды до исчезновения мылкости, а затем нейтрализовать раствором борной кислоты.

### ***Химические свойства оснований:***

1. Электролитическая диссоциация оснований возможна как в водном растворе, так и в расплаве (для щелочей) по схеме:



При этом диссоциация многокислотных оснований происходит ступенчато, чем объясняется возможность образования как средних, так и основных солей:



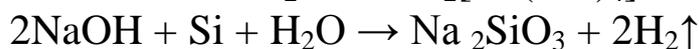
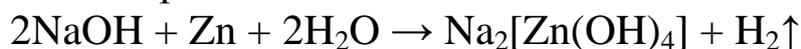
В результате электролитического распада молекул оснований в их водных растворах наблюдается избыток гидроксид анионов, что влияет на окраску индикаторов. В щелочных растворах:

фенолфталеин – малиновый

лакмус – синий

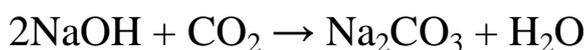
метиловый оранжевый – желтый

2. Взаимодействие оснований с простыми веществами (неметаллами и амфотерными веществами) является окислительно-восстановительной реакцией.

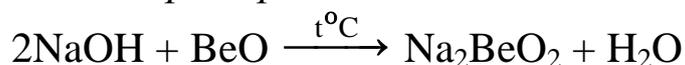


3. Взаимодействие с кислотными и амфотерными оксидами для оснований протекает по схемам:

*Основание + кислотный оксид → соль + вода*



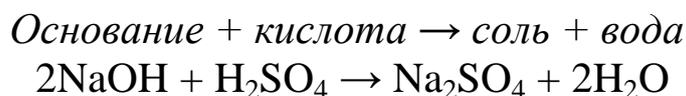
*Основание + амфотерный оксид  $\xrightarrow{t^\circ C}$  соль + вода.*



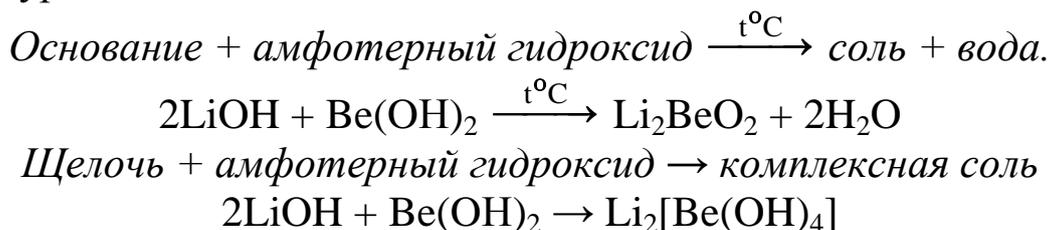
*Щелочь + амфотерный оксид + вода → комплексная соль*



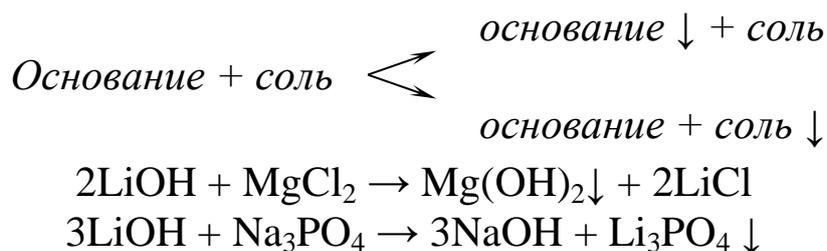
4. Взаимодействие оснований с кислотами с образованием соли и воды называется *реакцией нейтрализации* и протекает по схеме:



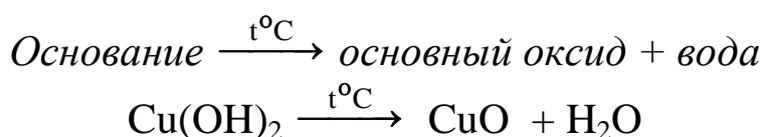
5. Взаимодействие с амфотерными гидроксидами может протекать как в расплаве, так и в водном растворе при комнатной температуре.



6. Взаимодействие оснований с растворимыми солями с образованием осадков представляет собой реакцию обмена.



7. Термическое разложение мало- и труднорастворимых оснований без изменения степени окисления атомов протекает по схеме:



### 3.3.2 Кислоты

**Кислотами называются сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотных остатков.**

С точки зрения теории электролитической диссоциации **кислоты – это электролиты, способные в водных растворах диссоциировать с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка.**

По числу атомов водорода (*основности*) кислоты подразделяют на одноосновные (например HCl), двухосновные (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),

трехосновные ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и многоосновные. По составу кислотного остатка кислоты делят на кислородсодержащие и бескислородные. По растворимости различают растворимые и нерастворимые кислоты. По летучести можно выделить летучие и нелетучие вещества.

**Номенклатура кислот.** Традиционные названия кислот подчиняются определённым правилам, согласно которым первое слово в названии всегда связано с элементом, образующим кислоту. Вторым в названии звучит слово «кислота». В зависимости от состава кислотного остатка и степени окисления элемента в нем название кислоты может видоизменяться. Происходит это путем добавления приставок и суффиксов.

1. Бескислородные кислоты. Название бескислородных кислот строится путем добавления окончания «водородная» к русскому названию кислотообразующего элемента.

Например:  $\text{HCl}$  – хлороводородная кислота.

2. Кислородсодержащие кислоты. В составе кислородсодержащих кислот может присутствовать один и тот же элемент, но в разных степенях окисления. Чтобы отличить такие кислоты друг от друга в названии используют суффиксы, добавляемые к русскому названию кислотообразующего элемента.

Если степень окисления элемента в кислоте максимальная, то кислотообразующий элемент называется с суффиксом «н», «ов» или «ев».

Например:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота,  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота,  
 $\text{H}_2\text{SiO}_3$  – кремниевая кислота.

Если степень окисления элемента промежуточная, то в названии используются суффиксы «ист» или «оват».

Например:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота,  
 $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – мышьяковистая кислота,  
 $\text{HClO}_3$  – хлорноватая кислота.

Когда элемент образует много кислородсодержащих кислот, то, по мере убывания степени окисления кислотообразующего элемента, суффиксы в названиях используют в следующей последовательности: «н», «ов» или «ев», затем – «оват», после –

«ист», для минимальной степени окисления элемента – «оватист».

Например:  $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$  – хлорная кислота;  
 $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$  – хлорноватая кислота;  
 $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$  – хлористая кислота;  
 $\text{HCl}^{+1}\text{O}$  – хлорноватистая кислота.

Иногда в молекулах кислородосодержащих кислот элемент имеет одинаковую степень окисления, но кислоты отличаются по составу. Тогда в названии используются приставки, которые указывают на различное содержание воды в кислоте: «мета» – мало воды, «орто» – много воды.

Например:  
 $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HP}^{+5}\text{O}_3$  – метафосфорная кислота,  
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$  – ортофосфорная кислота.

При составлении формул кислот на первом месте всегда записывают водород, затем кислотный остаток. Зная заряд кислотного остатка ( $-m$ ) и водорода (всегда  $+1$ ), в соответствии с электронейтральностью молекул, расставляют индексы:

$\text{H}_m \text{An}^{m-}$ , где  $\text{An}^{m-}$  – анион кислотного остатка.

Традиционные и тривиальные (указаны в скобках) названия важнейших кислот и их анионов\* приведены в таблице 3.3.

**Таблица 3.3. Названия важнейших кислот и их анионов**

Формула	Название кислоты	Формула	Название аниона
HF	фтороводородная (плавиковая)	$\text{F}^-$	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	$\text{Cl}^-$	хлорид
HBr	бромоводородная	$\text{Br}^-$	бромид
HI	иодоводородная	$\text{I}^-$	иодид
$\text{H}_2\text{S}$	сероводородная	$\text{S}^{2-}$	сульфид
HCN	циановодородная (синильная)	$\text{CN}^-$	цианид
$\text{HN}^{+5}\text{O}_3$	азотная	$\text{NO}_3^-$	нитрат
$\text{HN}^{+3}\text{O}_2$	азотистая	$\text{NO}_2^-$	нитрит
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная (купоросное масло)	$\text{SO}_4^{2-}$	сульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	$\text{SO}_3^{2-}$	сульфит

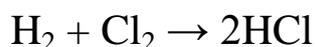
\* Особенности номенклатуры анионов кислот будут рассмотрены в разделе 3.3.

Формула	Название кислоты	Формула	Название аниона
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	угольная	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	карбонат
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	метакремниевая (кремниевая)	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	силикат
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ортоборная	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	ортоборат
HBO <sub>2</sub>	метаборная	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	метаборат
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ортофосфорная (фосфорная)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ортофосфат (фосфат)
HPO <sub>3</sub>	метафосфорная	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	метафосфат
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	дифосфорная (пирофосфорная)	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	дифосфат (пирофосфат)
HCl <sup>+7</sup> O <sub>4</sub>	хлорная	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	перхлорат
HCl <sup>+5</sup> O <sub>3</sub>	хлорноватая	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	хлорат
HCl <sup>+3</sup> O <sub>2</sub>	хлористая	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	хлорит
HCl <sup>+1</sup> O	хлорноватистая	ClO <sup>-</sup>	гипохлорит
HMnO <sub>4</sub>	марганцевая	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	перманганат
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	хромовая	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	хромат
H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	дихромовая	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	дихромат
CH <sub>3</sub> COOH	уксусная (уксус)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	ацетат
HCOOH	муравьиная	HCOO <sup>-</sup>	формиат
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	щавелевая	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	оксалат

### Способы получения и свойства кислот

#### Способы получения:

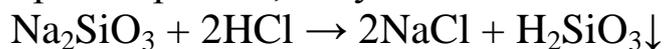
1. Взаимодействие неметаллов с водородом является способом получения летучих водородных соединений, в том числе бескислородных кислот.



2. Взаимодействие кислотных оксидов с водой с образованием растворимых кислот.



3. Взаимодействие солей с сильными кислотами позволяет получать труднорастворимые, летучие и нестойкие кислоты.



4. Электролиз водных растворов солей:



**Физические свойства.** Большинство неорганических кислот при н.у. находятся в жидком состоянии, смешиваются с водой в любых соотношениях и затвердевают при низких температурах. Кремниевая и борная кислоты – твердые вещества, нерастворимые в воде. Некоторые кислоты, такие как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$ , существуют только в водном растворе. Гидратированные анионы некоторых кислот окрашены в характерные цвета. Наконец, такие кислоты, как  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  – летучие, и обладают резким или характерным запахом. Все кислоты имеют кислый вкус.

### **Химические свойства кислот:**

1. Электролитическая диссоциация кислот протекает в водном растворе по схеме:



Диссоциация многоосновных кислот происходит ступенчато, чем объясняется возможность образования как средних, так и кислых солей:



В результате электролитического распада молекул кислот в их водных растворах наблюдается избыток катионов водорода, что влияет на окраску индикаторов. В кислых растворах:

    фенолфталеин – бесцветный

    лакмус – красный

    метилловый оранжевый – красный

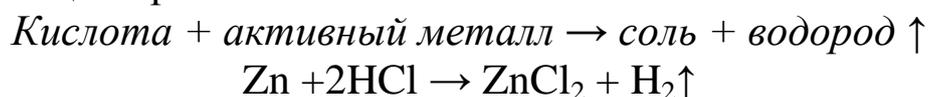
2. Взаимодействие кислот с металлами носит окислительно-восстановительный характер. Металл по отношению к кислоте всегда выступает в роли восстановителя, а свойства окислителя могут проявлять как катионы водорода, так и анионы кислотного остатка. Протекание реакции зависит от свойств кислоты и металла.

а) Кислоты, чьи кислотные остатки не проявляют ярко выраженной окислительной активности, реагируют только с металлами, способными восстанавливать катионы водорода. Такие ме-

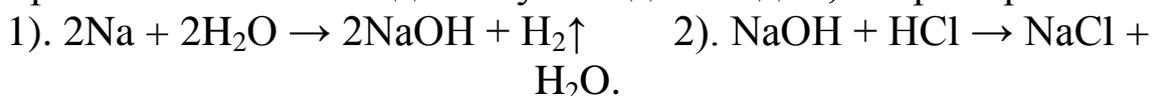
таллы расположены в ряду напряжений слева от водорода (или до водорода):



Реакция протекает по схеме:

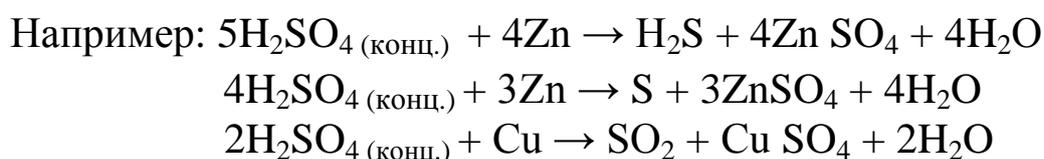
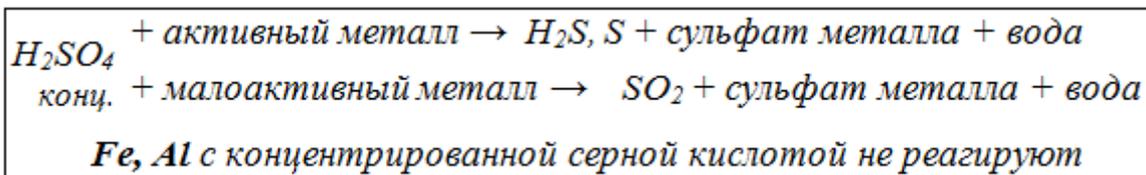
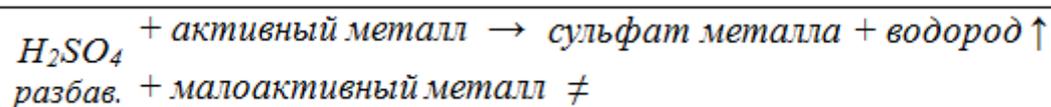


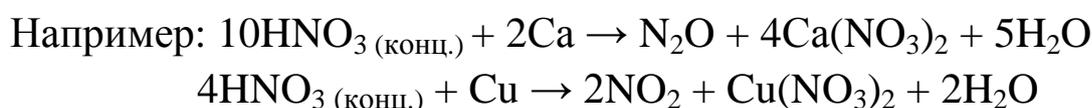
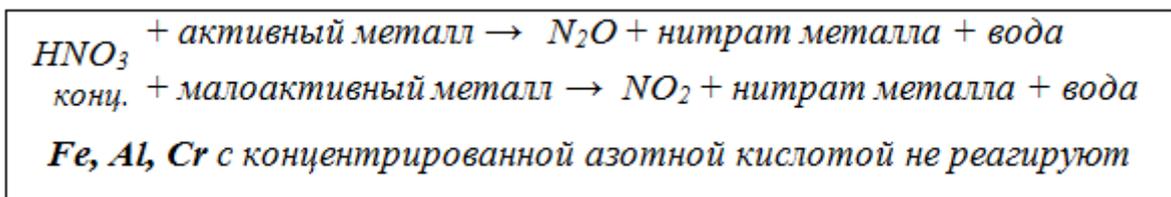
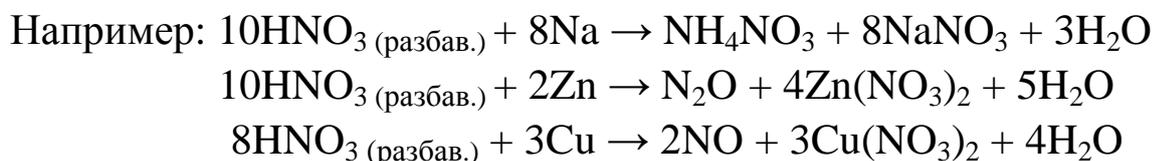
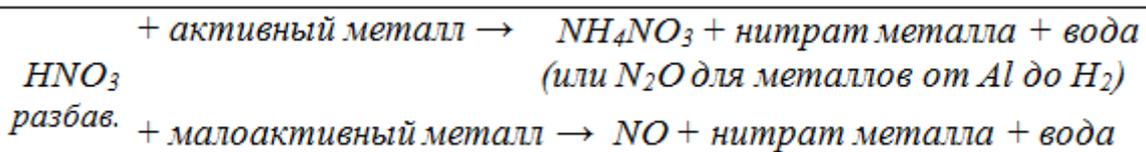
Щелочные и щелочноземельные металлы, как наиболее активные и способные вытеснить водород из воды, с водными растворами кислот взаимодействуют в две стадии, например:



**Малоактивные металлы, расположенные в ряду напряжений правее (после) водорода, из разбавленного раствора кислоты водород не вытесняют.**

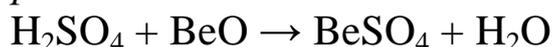
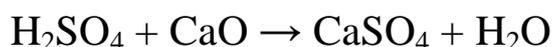
б) Кислоты, содержащие кислотные остатки, обладающие большей окислительной активностью, чем водород, реагируют не только с активными, но и с малоактивными металлами. К таким кислотам относятся азотная и серная кислоты. Окислительная активность их анионов возрастает с увеличением концентрации кислоты. Взаимодействие с металлами для них происходит по схемам, в которых указаны преимущественные продукты реакций:



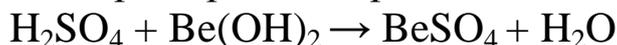
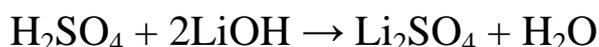


**При взаимодействии азотной кислоты любой концентрации и концентрированной серной кислоты с металлами водород никогда не выделяется.**

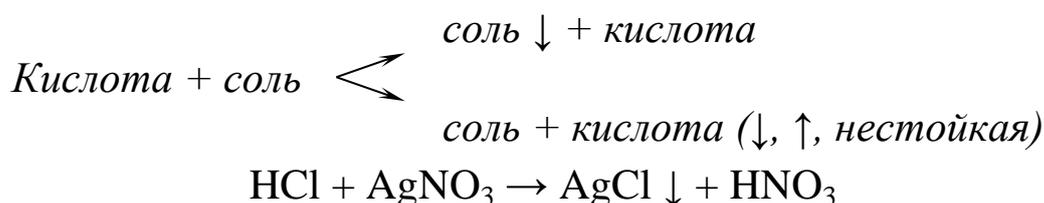
3. Взаимодействие кислот с оксидами протекает по схемам:

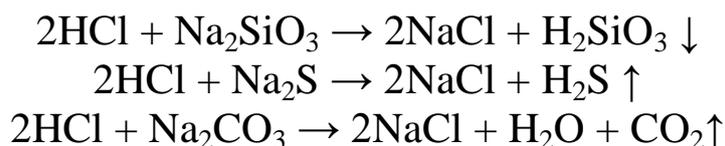


4. Нейтрализация кислот основаниями и амфолитами с образованием соли и воды.

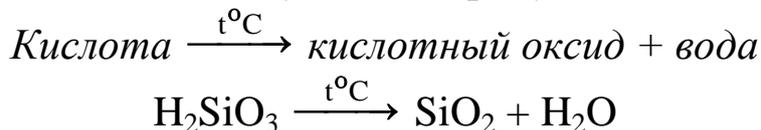


5. Взаимодействие кислот с солями протекает по типу реакций обмена и должно сопровождаться образованием труднорастворимых, летучих или нестойких продуктов:

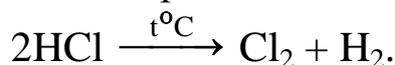




5. Термическое разложение кислот. При нагревании кислородсодержащих кислот получают продукты:



Бескислородные кислоты распадаются на простые вещества:



Кислоты-окислители разлагаются сложнее:



### 3.3.3 Амфотерные гидроксиды или амфолиты

*Амфотерными свойствами обладают гидроксиды амфотерных элементов, например,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , и металлов в промежуточной степени окисления ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ). С точки зрения электролитической диссоциации амфотерные гидроксиды являются амфолитами – веществами, способными диссоциировать в водном растворе как по типу основания, так и по типу кислоты.*

Так же как и основания амфотерные гидроксиды классифицируют по числу гидроксогрупп – кислотности. Все амфотерные гидроксиды плохо растворяются в воде.

Номенклатура и составление формул амфотерных гидроксидов такие же как у оснований (см. раздел 3.3.1)

#### Способы получения и свойства амфотерных гидроксидов

##### *Способы получения:*

1. Взаимодействие растворимых солей амфотерных элементов со щелочами:



**Физические свойства.** Амфотерные гидроксиды – твердые вещества, практически нерастворимые в воде.

### *Химические свойства амфотерных гидроксидов:*

1. Электролитическая диссоциация амфолитов может протекать с образованием как гидроксид-анионов, так и катионов водорода:

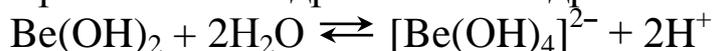


где Э – амфотерный элемент.

Например:

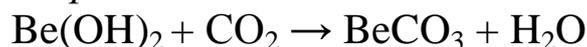


Диссоциация амфолитов в водном растворе по типу кислоты происходит с образованием гидроксо- или гидроксоаквакомплексов:



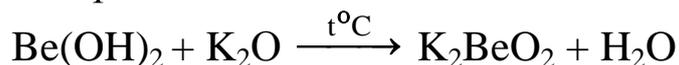
2. Взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотными оксидами.

*Амфотерный гидроксид + кислотный оксид → соль + вода*



3. Взаимодействие амфотерных гидроксидов с основными оксидами может протекать как в расплаве, так и в растворе по схемам:

*Амфотерный гидроксид + основной оксид  $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$  соль + вода*



*Амфотерный гидроксид + основной оксид + H<sub>2</sub>O → комплексная соль*



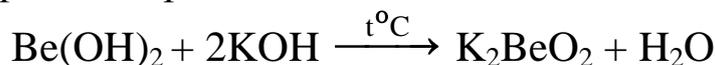
4. Взаимодействие амфолитов с кислотами.

*Амфотерный гидроксид + кислота → соль + вода*



5. Взаимодействие амфолитов с основаниями может протекать как в расплаве, так и в растворе по схемам:

*Амфотерный гидроксид + основание  $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$  соль + вода*

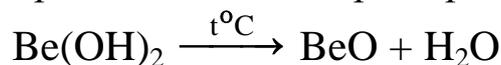


*Амфотерный гидроксид + щелочь → комплексная соль*



6. Термическое разложение амфотерных гидроксидов.

Амфотерный гидроксид  $\xrightarrow{t^{\circ}\text{C}}$  амфотерный оксид + вода



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 3.3

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Только щёлочи расположены в ряду ...	а) $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{LiOH}$ б) $\text{KOH}$ , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , $\text{NaOH}$ в) $\text{CsOH}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ г) $\text{KOH}$ , $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , $\text{Cr}(\text{OH})_3$
2.	Только кислоты расположены в ряду...	а) $\text{CuSO}_4$ , $\text{CuOHCl}$ , $\text{HCl}$ б) $\text{NH}_3$ , $\text{CH}_4$ , $\text{HBrO}_4$ в) $\text{HBr}$ , $\text{H}_2\text{Se}$ , $\text{PH}_3$ г) $\text{HClO}_4$ , $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , $\text{H}_2\text{SiO}_3$
3.	Металлом, способным растворяться как в разбавленном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так и в растворе $\text{KOH}$ , является ...	а) медь б) цинк в) железо г) ртуть
4.	Железо не реагирует с ...	а) соляной кислотой б) конц. серной кислотой в) гидроксидом калия г) серой
5.	Разбавленная серная кислота реагирует с ... (несколько вариантов ответа)	а) магнием б) медью в) гидроксидом кальция г) силикатом натрия
6.	Продуктами взаимодействия меди и разбавленной азотной кислоты являются ...	а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{H}_2$ б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NO}$ , $\text{H}_2\text{O}$
7.	Гидроксид цинка реагирует с каждым из веществ ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и $\text{CO}_2$ б) $\text{SiO}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4$ в) $\text{HNO}_3$ и $\text{CaO}$ г) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}$

8.	Комплексная соль образуется в реакции ... <i>(несколько вариантов ответа)</i>	а) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}}$ б) $\text{BeO} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ в) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{LiOH} \rightarrow$ г) $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \rightarrow$		
9.	Укажите тривиальные названия веществ: 1) $\text{HCl}$ 2) $\text{NaOH}$ 3) $\text{HCN}$ 4) $\text{NH}_4\text{OH}$	а) соляная кислота б) синильная кислота в) едкий натр г) нашатырный спирт		
	1	2	3	4

### 3.4 Соли

*Соли – это сложные вещества, состоящие из основного и кислотного остатков. С точки зрения теории электролитической диссоциации соли – это электролиты, диссоциирующие в водном растворе или расплаве с образованием катионов основного и анионов кислотного остатка.*

Классификация солей может проводиться по разным признакам. По растворимости соли подразделяют растворимые и нерастворимые. По составу: смешанные, содержащие два вида анионов; двойные – два разных катиона; комплексные, включающие частицы с координационными связями. По химическим свойствам: средние, кислые и основные.

*Средние соли* – это продукты полного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металла и гидроксогрупп  $\text{OH}^-$  в основании на кислотные остатки.

*Кислые соли* можно рассматривать как продукты неполного замещения катионов водорода кислоты на катионы металлов. Кислые соли могут быть образованы только многоосновными кислотами.

*Основные соли* можно рассматривать как продукты неполного замещения гидроксид анионов основания на анионы кислотных остатков. Они могут быть образованы только многокислотными основаниями.

#### ***Традиционная номенклатура солей:***

Название средних солей бескислородных кислот образуется следующим образом.

- Вначале называется анион. Названия одноатомных анионов образуются из корней латинских названий соответствующих элементов с суффиксом «ид»
- Затем называется катион. Одноатомные катионы обозначаются русским названием элемента в родительном падеже. Если элемент имеет переменную валентность, то она указывается в названии.

Например:  $\text{NaCl}$  – хлорид натрия;  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  – сульфид железа (III).

Название средних солей кислородсодержащих кислот также состоит из двух слов – названия аниона и названия катиона. Название катионов обозначаются русским названием элемента в родительном падеже. Названия анионов составляются из корня латинского названия элемента, образующего кислоту, с добавлением суффиксов:

«**ат**», когда кислотообразующий элемент проявляет высшую степень окисления:  $(S^{+6}O_4)^{2-}$  – **сульфат**,  $(N^{+5}O_3)^-$  – **нитрат**;

«**ит**», когда кислотообразующий элемент проявляет низшую степень окисления:  $(S^{+4}O_3)^{2-}$  – **сульфит**,  $(N^{+3}O_2)^-$  – **нитрит**.

Если данный кислотообразующий элемент образует кислоты более, чем в двух степенях окисления, то суффикс «**ат**» в названии аниона применяется во всех названиях кислотных остатков кислот, русские названия которых содержат суффиксы «**ная**», «**овая**» и «**оватая**». При этом к названию аниона, в котором кислотообразующий элемент имеет высшую степень окисления добавляется приставка «**пер**». Так, анион хлорной кислоты  $Cl^{+7}O_4^-$  – **перхлорат-ион**, а анион хлорноватой кислоты:  $Cl^{+5}O_3^-$  – называется **хлорат-ион**.

В названиях анионов кислот, русские названия которых содержат суффиксы «**истая**» и «**оватистая**», используется суффикс «**ит**». К названию же аниона, в котором кислотообразующий элемент имеет низшую степень окисления, добавляется приставка «**гипо**». Так, анион хлористой кислоты  $Cl^{+3}O_2^-$  – называется **хлорит-ион**, а хлорноватистой  $Cl^{+1}O^-$  – **гипохлорит-ион**.

*Кислородсодержащие  
кислоты хлора:*

*Соли:*

$HClO_4$ – хлорная кислота	$KClO_4$ – перхлорат калия
$HClO_3$ – хлорноватая кислота	$KClO_3$ – хлорат калия
$HClO_2$ – хлористая кислота	$KClO_2$ – хлорит калия
$HClO$ – хлорноватистая кислота	$KClO$ – гипохлорит калия

Если в названии кислоты используются приставки «**мета**», «**орто**» и другие, то и в названии соли они сохраняются:  $HPO_3$  – **метафосфорная кислота**,  $KPO_3$  – **метафосфат калия**;  $H_3PO_4$  – **ортофосфорная кислота**,  $K_3PO_4$  – **ортофосфат калия**.

В названиях анионов кислых солей с одним атомом водорода содержится приставка «**гидро**» (от латинского названия во-

дорода Hydrogenium – водород). Если же в кислотном остатке несколько атомов водорода, то в названии кислой соли сохраняется приставка «гидро», но с греческим числительным, показывающим число атомов водорода в анионе:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  – гидрокарбонат кальция;  $\text{FeHPO}_4$  – гидрофосфат железа (II);  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  – дигидрофосфат железа (III).

В состав катионов основных солей входят катион соответствующего металла и группа  $\text{OH}^-$ . Поэтому в названиях основных катионов содержится приставка «гидроксо», если таких групп несколько, то для обозначения их числа используются греческие числительные:  $\text{ZnOHCl}$  – хлорид гидроксоцинка;  $\text{FeOH}_2\text{SO}_4$  – сульфат гидроксожелеза (III);  $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$  – сульфат дигидроксоалюминия.

При составлении формул солей соблюдают электронейтральность молекул, подбирая индексы к катиону и аниону, используя наименьшее общее кратное между степенями окисления ионов.

$$\text{Cat}^{\frac{+n}{Z}} \text{An}^{\frac{-m}{Z}},$$

где  $\text{Cat}^{n+}$  – катион основного остатка,  $\text{An}^{m-}$  – анион кислотного остатка,  $n$  и  $m$  – степени окисления ионов,  $Z$  – их наименьшее общее кратное. Например: сульфид калия –  $\text{K}_2\text{S}^{-2}$ , хлорид кальция –  $\text{Ca}^{+2}\text{Cl}_2$ , гидросульфат алюминия –  $\text{Al}^{+3}(\text{HSO}_4)^{-3}$ .

В таблице 3.4 приведены тривиальные названия некоторых солей.

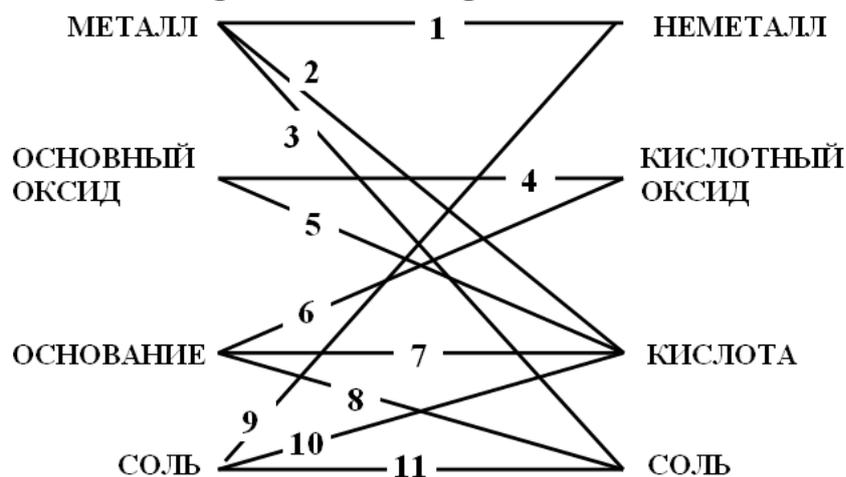
**Таблица 3.4. Тривиальные названия солей**

<i>Формула</i>	<i>Название вещества</i>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	сода кальцинированная
$\text{NaHCO}_3$	сода питьевая
$\text{K}_2\text{CO}_3$	поташ
$\text{CaCO}_3$	мел
$\text{NaCl}$	поваренная соль, хлористый натрий
$\text{NH}_4\text{Cl}$	нашатырь, хлористый аммоний
$\text{CaSO}_4$ (безводный) $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	алебастр гипс
$\text{CuSO}_4, \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	медный купорос

Формула	Название вещества
FeSO <sub>4</sub>	железный купорос
KClO <sub>3</sub>	бертолетова соль
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	глауберова соль
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	растворимое или жидкое стекло, канцелярский клей (водн. раствор)
NaNO <sub>3</sub>	натриевая селитра
KNO <sub>3</sub>	калиевая селитра
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	аммонийная селитра
AgNO <sub>3</sub>	ляпис

### Способы получения и свойства солей

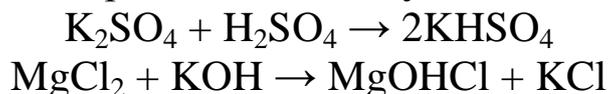
*Способы получения средних солей* можно проиллюстрировать схемой, в которой классы соединений, взаимодействующие с образованием соли, перечислены справа и слева:



Примеры реакций:

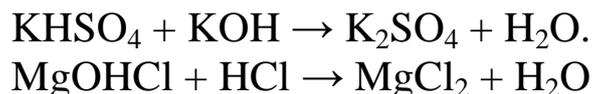
1.  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
2.  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разбав}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$
3.  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
4.  $\text{BaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$
5.  $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$
9.  $\text{BaCl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{BaF} + \text{Cl}_2 \uparrow$
10.  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$
11.  $\text{BaCl}_2 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Превращение средней соли в кислую происходит при добавлении кислоты, а средней в основную – основания:



Наоборот, получить среднюю соль из кислой можно добавив основание, а среднюю соль из основной – добавив кислоту.

Например:

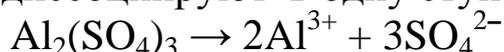


### ***Химические свойства солей:***

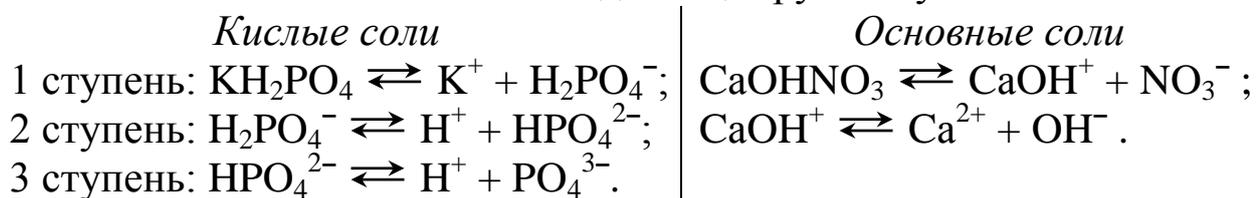
1. Электролитическая диссоциация солей в расплаве или водном растворе протекает с образованием катионов основного остатка и анионов кислотного остатка:



Средние соли диссоциируют в одну степень:

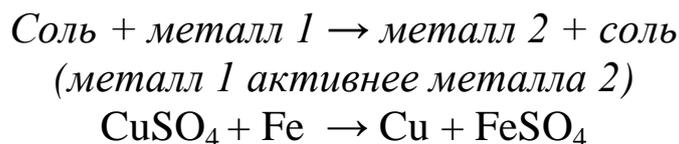


Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:

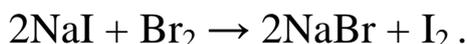


Возможность протекания второй и последующих ступеней диссоциации определяется силой электролитов, образующих кислую или основную соль.

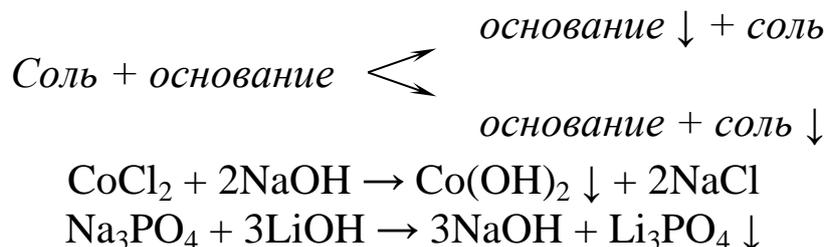
2. Взаимодействие солей с простыми веществами носит окислительно-восстановительный характер. Соли взаимодействуют с металлами, расположенными в ряду напряжений левее, чем металл, входящий в состав соли по схеме:



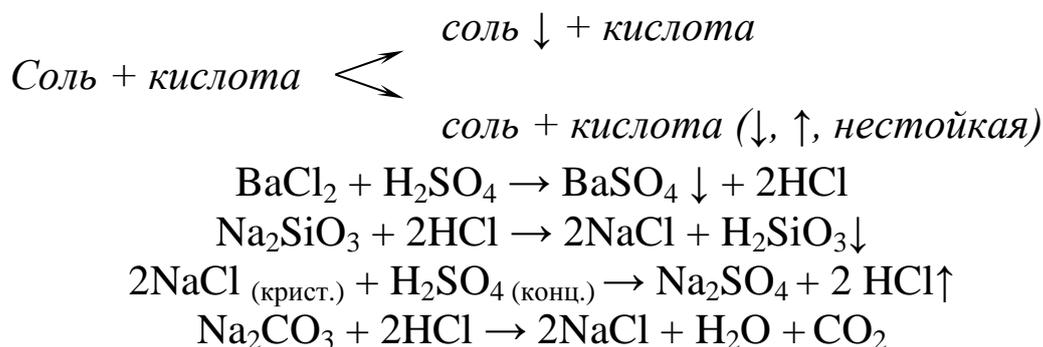
Растворы солей галогеноводородных кислот взаимодействуют с неметаллами, проявляющими более сильные свойства окислителей:



3. Взаимодействие солей с основаниями представляет собой реакцию обмена, протекающую по схеме:

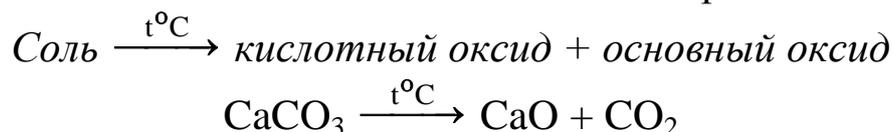


4. Взаимодействие солей с кислотами также является реакцией обмена:

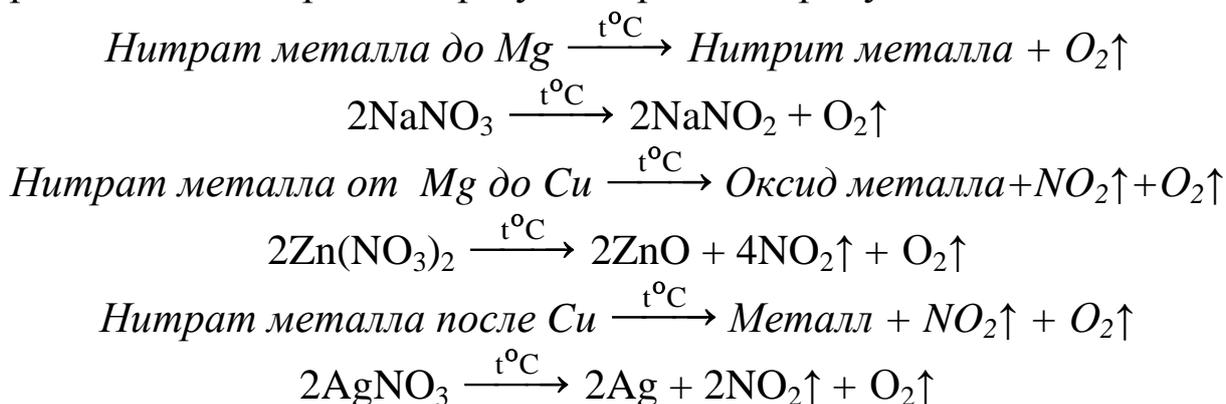


5. Взаимодействие солей друг с другом протекает как реакция обмена с образованием труднорастворимых продуктов (см. 11-й способ получения солей).

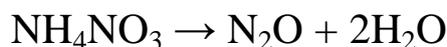
6. Термическое разложение солей кислородсодержащих кислот без изменения степеней окисления атомов протекает по схеме:



Исключение составляют нитраты. В зависимости от расположения катиона металла соли в ряду напряжений при термическом разложении нитратов образуются разные продукты.



Термическое разложение нитрата аммония может происходить по-разному, в зависимости от температуры. При температуре ниже 270°C:



При температуре выше 270 °С происходит детонация:



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 3.4

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Только средние соли расположены в ряду ...	а) $\text{CuCO}_3$ , $\text{FeOHCl}$ , $\text{RbI}$ б) $\text{NaBr}$ , $\text{KHS}$ , $\text{CaH}_2$ в) $\text{AlN}$ , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , $\text{LiBrO}_4$ г) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $\text{CaCO}_3$
2. С образованием соли могут реагировать друг с другом...	а) $\text{CaO}$ и $\text{FeO}$ б) $\text{NO}$ и $\text{CO}_2$ в) $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CO}$ г) $\text{CO}_2$ и $\text{CaO}$
3. Хлорид меди (II) может реагировать с ... (несколько вариантов ответа)	а) гидроксидом натрия б) фосфатом натрия в) хлоридом цинка г) железом
4. Цинк не реагирует с ...	а) сульфатом кобальта б) хлоридом меди (II) в) нитратом алюминия г) нитратом серебра
5. Кислая соль образуется в реакции ...	а) $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ б) $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в) $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ г) $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow$
6. Основная соль $\text{AlOHSO}_4$ образуется в реакции ..	а) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ б) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ в) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ г) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
7. Карбонат натрия реагирует с каждым из веществ ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{ZnCl}_2$ б) $\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{SO}_4$ в) $\text{HNO}_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ г) $\text{Cu}$ и $\text{HCl}$

8.	В цепочке превращений $\text{Fe} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ веществами X и Y соответственно являются ...	а) $\text{FeCl}_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ б) $\text{FeCl}_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в) $\text{FeO}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ г) $\text{FeCl}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$				
9.	В цепочке превращений $\text{C} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ веществами X и Y соответственно являются ...	а) $\text{CO}$ и $\text{CaCO}_3$ б) $\text{CO}_2$ и $\text{NaCl}$ в) $\text{CO}$ и $\text{NaHCO}_3$ г) $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{CO}_3$				
10.	В цепочке превращений $\text{Zn} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ веществами X и Y соответственно являются ...	а) $\text{ZnO}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ б) $\text{ZnO}$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в) $\text{ZnCl}_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ г) $\text{ZnCl}_2$ и $\text{ZnO}$				
11.	Укажите тривиальные названия веществ: 1) $\text{NaCl}$ 2) $\text{NaHCO}_3$ 3) $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 4) $\text{CaCO}_3$ 5) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6) $\text{NH}_4\text{NO}_3$	а) питьевая сода б) мел в) гипс г) аммонийная селитра д) поваренная соль е) медный купорос				
	1	2	3	4	5	6



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3

1. Приведите классификацию неорганических веществ. Чем сложные вещества отличаются от простых? Какие типы оксидов соответствуют металлам, неметаллам и амфотерным элементам? На какие классы делятся гидроксиды? Какие типы солей Вы знаете?

2. Какие сложные вещества называют оксидами? Приведите примеры несолеобразующих оксидов. Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства оксидов:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BeO}$ .

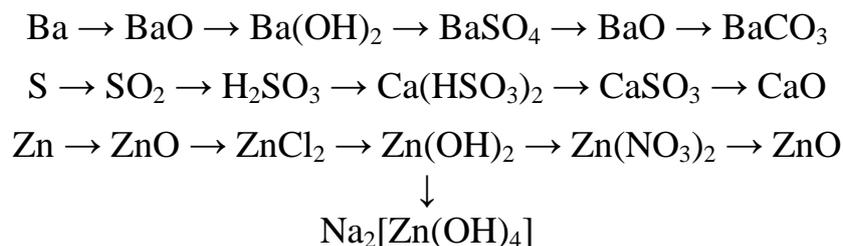
3. Что такое гидроксиды? Какие гидроксиды называют основаниями? Что такое щёлочь? Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства гидроксида лития.

4. Что такое кислота? Приведите примеры бескислородных и кислородсодержащих кислот. Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства азотной кислоты.

5. Какие гидроксиды называют амфотерными? Приведите примеры амфотерных гидроксидов. Какие элементы их образуют? Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства гидроксида бериллия.

6. Что такое соль? Чем кислые и основные соли отличаются от средних? Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства хлорида бария и карбоната натрия.

7. Составьте уравнения реакций в соответствии с цепочками превращений:



8. Составьте уравнения реакций взаимодействия Pb с разбавленными и концентрированными азотной и серной кислотами.

9. С какими из перечисленных веществ будет реагировать соляная кислота: оксид азота (+4), оксид кальция, серная кислота, гидроксид бария, магний, карбонат калия, нитрат натрия, медь, хлорид гидроксоцинка? Составьте уравнения возможных реакций.



## 4 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 4.1 Энергетические эффекты

При протекании химических превращений в молекулах реагентов разрываются внутримолекулярные химические связи и образуются новые межатомные связи в молекулах продуктов реакции. Процесс разрушения химической связи требует затрат энергии, а при её образовании энергия выделяется. Разница между поглощённой и выделившейся энергией представляется собой энергетический эффект, сопровождающий химические превращения и проявляющийся в форме изменения температуры системы, поглощения или выделения световой или электрической энергии и т.д. Закономерности протекания реакций и энергетические превращения, которые сопровождают химические взаимодействия, изучаются *физической химией*, разделами которой, в том числе, являются: *термохимия, фотохимия, электрохимия и др.*

Необходимость измерения тепловых эффектов химических реакций возникла ещё в середине XVIII века. Первые термохимические измерения произвели Джон Блэк, Антуан Лавуазье.

**Тепловым эффектом процесса Q** называется количество выделенной или поглощённой теплоты. Тепловой эффект обычно выражают в ккал или кДж на один моль вещества. Выделение или поглощение тепла может сопровождать не только химические реакции, но и фазовые переходы – кипение, плавление или сублимацию, растворение веществ или разбавление растворов и т.д. При составлении уравнений реакций, включающих величину теплового эффекта – *термохимических уравнений* – обязательно указывают агрегатное состояние веществ, используя обозначения: (г) – газообразное, (ж) – жидкое, (т) – твердое, (к) – кристаллическое, (р) – растворённое.

*Реакции и процессы, протекающие с выделением тепла, называются экзотермическими.*

Например:  $\text{CH}_4 (\text{г}) + 2\text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + Q$ , где тепловой эффект  $Q > 0$ .

Реакции и процессы, протекающие с поглощением тепла, называются **эндотермическими**.

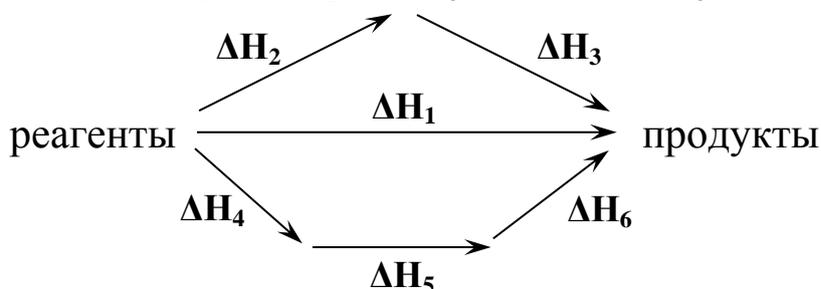
Например:  $\text{CaCO}_3 (\text{T}) \rightarrow \text{CaO} (\text{T}) + \text{CO}_2 (\text{T}) - Q$ , где тепловой эффект  $Q < 0$ .

Другой характеристикой, отражающей энергетические превращения в химических реакциях, является **энтальпия Н** (от греч. *enthálpō* – нагреваю) – *тепловая функция, характеризующая теплосодержание химической системы при постоянном давлении*. Проще говоря, энтальпия – это та энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определённом постоянном давлении. В случае протекания экзотермической реакции общее энергосодержание системы уменьшается за счёт выделения теплоты, поэтому изменение энтальпии  $\Delta H < 0$ . Для эндотермических реакций  $\Delta H > 0$ . Процессы, протекающие при постоянном атмосферном давлении, встречаются в природе наиболее часто. Для них величину  $\Delta H$  принимают за тепловой эффект процесса.

В 1840 г. русским учёным Германом Ивановичем Гессом был сформулирован основной закон термохимии, который носит его имя – **закон Гесса**:

**Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути протекания реакции.**

Другими словами, количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в каком-либо процессе, всегда одно и то же, независимо от того, протекает ли данное превращение в одну или несколько стадий:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$ .



Термохимия занимается измерением и вычислением тепловых эффектов реакции, теплот фазовых переходов, растворения, разбавления и других процессов. Практическое значение закона

Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты самых разнообразных химических реакций, даже тех для которых экспериментальные измерения невозможны.

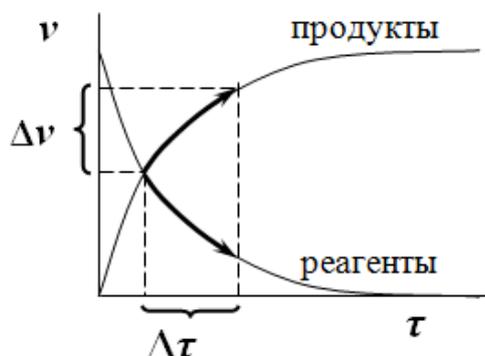
## 4.2 Скорость химической реакции

Все химические реакции, также как и любые другие природные процессы, протекают во времени. Скорость и механизмы протекания химических реакций изучаются в рамках раздела химии – *химической кинетики*.

**Скоростью химической реакции** ( $\nu$ ) называют изменение количества реагентов или продуктов реакции ( $\nu$ ) в единицу времени ( $\tau$ ) в единице объёма ( $V$ ).

$$\nu = \pm \frac{\Delta \nu}{\Delta \tau \cdot V}$$

При протекании реакции количество продуктов во времени возрастает, т. е.  $\Delta \nu > 0$ , а количество реагентов – уменьшается  $\Delta \nu < 0$  (рис. 4.1).



**Рисунок 4.1.** Изменение количества веществ при протекании необратимой реакции.

Содержание количества вещества в единице объёма называют молярной концентрацией вещества ( $c$ ), поэтому **скорость химической реакции можно выразить как изменение молярной концентрации вещества в единицу времени**:

$$c = \frac{\nu}{V}, \quad \nu = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Различают *гомогенные* и *гетерогенные* реакции. Гомогенные протекают равномерно во всем объёме жидкого раствора или газовой смеси. Гетерогенные осуществляются на поверхности

твёрдого вещества, взаимодействующего с жидкостью или газом, или на поверхности жидкости, реагирующей с газом. *Гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела, называют фазой.*

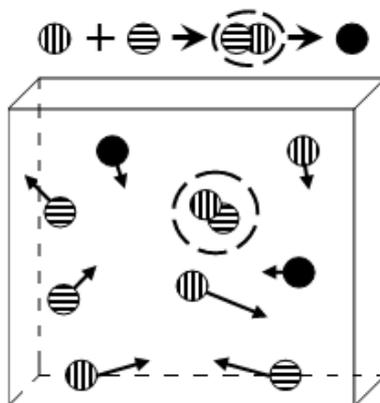
В большинстве химических реакций превращение реагентов в продукты происходит не непосредственно, а через ряд промежуточных стадий, называемых *элементарными*. Если одна из стадий протекает намного медленнее, чем другие, то она будет *лимитирующей*, определяющей скорость реакции в целом.

*Механизмом химической реакции называют полную последовательность всех её элементарных стадий.*

Скорость каждой элементарной стадии и химической реакции в целом зависит от природы реагирующих веществ, концентрации реагентов, температуры, наличия катализаторов или ингибиторов. Если в реакции участвуют газообразные вещества, на скорость химической реакции будет влиять давление. Скорость гетерогенных процессов зависит также от площади реакционной поверхности конденсированной фазы (твёрдого или жидкого вещества).

#### 4.2.1 Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

Чаще всего в элементарной стадии принимают участие атомы, молекулы, ионы или радикалы. Если реакция гомогенная, то реагирующие частицы совершают броуновское движение и равномерно распределены по объёму. Взаимодействие возможно только при столкновении частиц реагентов, как показано на рис.4.2.



**Рисунок 4.2.** Протекание элементарной стадии гомогенной реакции по модели столкновения.

Столкновение частиц, обладающих достаточным запасом энергии, приводит к образованию неустойчивого соединения – *активированного комплекса*, распад которого сопровождается образованием продукта реакции. Подобные столкновения называются *эффективными*, от их числа в единицу времени зависит скорость элементарной химической реакции. Чем больше концентрация реагентов, тем большее число эффективных столкновений будет наблюдаться в единицу времени, а значит, выше будет скорость реакции.

Математическую взаимосвязь концентрации реагентов со скоростью химической реакции установили Като Максимилиан Гульдберг и Петер Вааге в 1864 – 1867 гг. Эта зависимость носит название *закона действующих масс*:

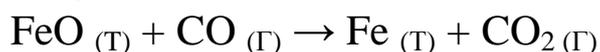
***Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.***



$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называют константой скорости химической реакции. ***Константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ составляют 1 моль/л.*** На величину константы скорости влияют: природа реагирующих веществ, температура и присутствие катализатора.

Для гетерогенных реакций, протекающих на поверхности конденсированного вещества, *концентрация твердой (или жидкой) фазы не влияет на скорость реакции и поэтому в выражении закона действующих масс её приравнивают к единице.* Например, для реакции



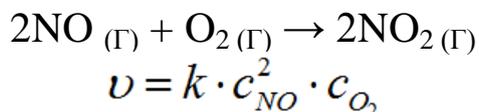
выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = k \cdot c_{\text{CO}}$$

Закон действующих масс позволят оценить, как изменится скорость химической реакции при изменении концентрации одного или нескольких реагентов.

**Решим задачу:** во сколько раз возрастёт скорость взаимодействия оксида азота (II) с кислородом при увеличении концентрации оксида в 2 раза?

Составляем уравнение реакции и записываем выражение закона действующих масс:



Скорость данной реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации оксида азота (II), поэтому при увеличении концентрации NO в 2 раза скорость химической реакции возрастает в  $2^2=4$  раза.

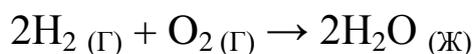
**Ответ:** скорость химической реакции возрастет в 4 раза.

#### 4.2.2 Зависимость скорости химической реакции от давления

Влияние давления проявляется только по отношению к системам, содержащим газообразные компоненты. Давление газа прямо пропорционально его молярной концентрации:

$$P = \frac{v}{V} RT = c \cdot RT$$

Поэтому при постоянной температуре увеличение давления приводит к росту концентрации газообразных компонентов системы, что, в соответствии с законом действующих масс, вызывает увеличение скорости химической реакции. Следует учитывать, что при увеличении общего давления пропорционально возрастают парциальные\* давления каждого из газов. Так общее давление ( $P$ ) в системе:



складывается из парциальных давлений  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ :

$$P = p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2}.$$

Используя закон действующих масс можно качественно оценить, как влияет изменение парциального или общего давления в системе на скорость реакции.

---

\* **Парциальное давление** – это давление данного газообразного вещества, которое оно производило бы на стенки сосуда, если бы занимало весь его объём.

**Решим задачу:** во сколько раз увеличится скорость химической реакции:  $2\text{H}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , протекающей в изотермических условиях, при увеличении общего давления в два раза?

В соответствии с законом действующих масс:

$$v = k \cdot c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}$$

При увеличении давления в 2 раза, возрастают в 2 раза  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{O}_2}$ , а значит, в 2 раза возрастут концентрации каждого из этих газов. Следовательно, в соответствии с выражением закона действующих масс, скорость реакции увеличится в  $2^2 \cdot 2 = 8$  раз.

**Ответ:** скорость реакции увеличится в 8 раз.

#### 4.2.3 Зависимость скорости химической реакции от температуры

Скорость большинства химических реакций возрастает при увеличении температуры. Исследуя кинетику некоторых реакции голландский физхимик Якоб Хендрик Вант-Гофф вывел эмпирическое правило, позволяющее в первом приближении оценить влияние температуры на скорость химической реакции, справедливое в небольшом температурном интервале (обычно от 0 °С до 100 °С):

*При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два - четыре раза.*

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где при условии  $t_2 > t_1$   $v_2$  – скорость реакции при температуре  $t_2$ ,  $v_1$  – скорость реакции при температуре  $t_1$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, который показывает во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов.

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченную область применимости. Ему не подчиняются многие реакции, например реакции, происходящие при высоких температурах, очень быстрые и

очень медленные реакции, а также реакции, в которых принимают участие макромолекулы, например белки в биологических системах. Температурную зависимость скорости реакции более корректно описывает уравнение Аррениуса.

Согласно модели столкновений химическая реакция между двумя исходными веществами может происходить только в результате столкновения молекул этих веществ. Но не каждое столкновение ведёт к химической реакции. Эффективные столкновения происходят только, если взаимодействуют частицы, обладающие достаточным запасом энергии. То есть молекулы должны обладать определённым избытком энергии, позволяющим преодолеть энергетический барьер.

***Энергия активации  $E_A$  – это минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы реагирующих веществ, чтобы вступить во взаимодействие.***

Из распределения Больцмана для кинетической энергии молекул следует, что число молекул, обладающих энергией большей чем энергия активации, экспоненциально зависит от  $-\frac{E_A}{RT}$ . Увеличение температуры приводит к росту числа активных молекул, а следовательно, к увеличению константы и скорости химической реакции. В результате константа скорости реакции зависит от энергии активации и температуры в соответствии с уравнением, которое было получено шведским химиком Сванте Аррениусом в 1884г.:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$A$  – предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение Аррениуса стало одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации – важной количественной характеристикой реакционной способности веществ.

#### 4.2.4 Катализ

Явление катализа широко распространено в природе. Почти все процессы, протекающие в живых организмах – каталитиче-

ские. Химические производства и современную промышленность невозможно представить без использования катализаторов.

Открытие каталитических явлений можно отнести к середине XIX в. Первыми исследователями в этой области были французские ученые Николя Клеман и Шарль Дезорм, предложившие новый способ получения сернистого ангидрида с использованием диоксида азота в качестве катализатора. Сам термин «катализ» был введен в 1835г. Йенсом Якобом Берцелиусом для явлений ускорения химических реакции в присутствии веществ, которые сами в реакциях не расходуются.

***Явление катализа – это изменение скорости химической реакции в присутствии специфических веществ, которые в реакции не расходуются, но влияют на механизм протекания реакции.***

Различают катализ *положительный*, заключающийся в увеличении скорости химической реакции, и *отрицательный*, проявляющийся в её уменьшении. Вещества, присутствие которых увеличивает скорость реакции, называются *катализаторы*, вещества, замедляющие взаимодействие – *ингибиторы*.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора (ингибитора) различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При гомогенном катализе реагенты и специфические вещества находятся в одном фазовом состоянии, при гетерогенном – в разных. Как правило, при гетерогенном катализе реагенты находятся в газообразном или жидком состоянии, а катализатор (ингибитор) – твердое вещество.

Катализ – сложный процесс, состоящий из нескольких элементарных стадий:

1). Образование активированного комплекса  $AKB^*$  катализатора ( $K$ ) с реагентами ( $A, B$ ). Активированный комплекс представляет собой неустойчивое короткоживущее соединение (время жизни около  $10^{-15}$  секунды).

2). Разложение активированного комплекса с образованием продукта реакции ( $D$ ) и освобождение катализатора, способного участвовать в новом элементарном акте:



Протекание каждой стадии сопряжено с преодолением энергетического барьера – энергии активации данного элементарного процесса. Энергия активации образования активированных комплексов в присутствии катализатора уменьшается, поэтому возрастает число эффективных взаимодействий. Константа скорости в соответствии с уравнением Аррениуса увеличивается, что приводит к возрастанию скорости химической реакции в целом. Присутствие ингибитора наоборот увеличивает энергию активации, уменьшает константу скорости и как следствие замедляет протекание реакции.



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 4.1 и 4.2

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Выберите варианты экзотермических реакций ...	а) $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$ , $\Delta H > 0$ б) $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}$ , $\Delta H < 0$ в) $C_{(T)} + H_2O_{(T)} = CO_{(T)} + H_{2(T)} + Q$ г) $CO_{2(T)} + C_{(T)} = 2CO_{(T)} - Q$
2.	Продолжите определение: «Скорость химической реакции представляет собой изменение...»	а) концентрации реагента или продукта в единице объема б) концентрации реагента или продукта в единицу времени в) количества вещества реагента или продукта в единице объема г) объёма реагента или продукта в единицу времени
3.	Скорость гомогенной химической реакции не зависит от ...	а) температуры б) концентрации в) площади поверхности сосуда г) давления
4.	Скорость прямой реакции $3A_{(T)} + B_{(T)} = A_3B_{(T)}$ , при увеличении концентрации вещества А в 2 раза ...	а) возрастает в 4 раза б) возрастает в 8 раз в) не изменяется г) уменьшается в 2 раза
5.	Скорость прямой реакции $3A_{(T)} + B_{(T)} = A_3B_{(T)}$ ,	а) возрастает в 3 раза б) не изменяется в) возрастает в 6 раз

	при уменьшении парциального давления вещества В в 3 раза ...	г) уменьшается в 3 раза
6.	При увеличении общего давления в системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$ в 4 раза скорость прямой реакции возрастает в раз	а) 16 б) 2 в) 4 г) 8
7.	Как меняется скорость прямой реакции при увеличении температуры с 30 до 50° С, если температурный коэффициент равен 2?	а) возрастает в 2 раза б) уменьшается в 2 раза в) возрастает в 4 раза г) не меняется
8.	Увеличение скорости реакции при использовании катализатора происходит в результате ...	а) увеличения концентрации реагирующих веществ б) увеличения теплового эффекта в) уменьшения энергии активации г) увеличения энергии активации

### 4.3 Химическое равновесие

Если слить эквивалентные количества хлороводородной кислоты и гидроксида натрия, то в водном растворе образуются соль и вода:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . По окончании этой реакции кислота и щёлочь полностью расходуются и в растворе остаются только продукты взаимодействия. Для проведения обратного процесса требуются экстремальные условия. Такие реакции считают *необратимыми*. Они протекают только в прямом направлении и сопровождаются практически полным превращением реагентов в продукты. Невозможность протекания обратной реакции в данных условиях, т.е. необратимость реакции, обозначается в уравнении стрелкой “ $\rightarrow$ ”.

С другой стороны, достаточно часто встречаются взаимодействия, сопровождающиеся протеканием не только прямой

(превращение реагентов в продукты), но и обратной (превращение продуктов в реагенты) реакции:

### **Реагенты $\rightleftharpoons$ Продукты**

Реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях, называют **обратимыми**. Обратимость процесса в данных условиях обозначается в уравнении реакции стрелками “ $\rightleftharpoons$ ”.

Например, при взаимодействии  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{г})$  наряду с образованием молекул йодоводорода, будет происходить процесс их разложения с образованием исходных соединений.

При протекании обратимой реакции количество реагентов во времени уменьшается и прямая реакция замедляется, а накопление продуктов приводит к увеличению скорости обратного процесса (рис.4.3).



**Рисунок 4.3. Изменение концентрации реагентов и продуктов в обратимой реакции.**

Со временем устанавливаются постоянные значения концентраций всех участников процесса и скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми.

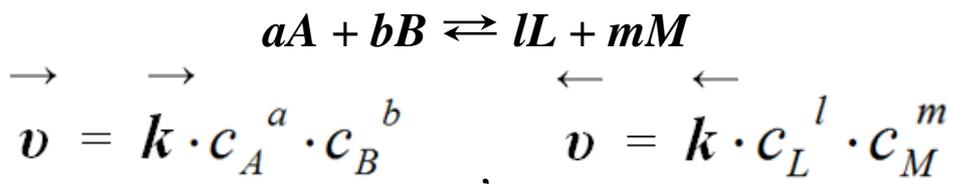
**Состояние системы, когда скорости прямой и обратной реакций равны, называют химическим равновесием.**

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}$$

Истинное химическое равновесие имеет *динамический характер*. Так, при установлении равновесия в реакции образования йодоводорода наблюдается постоянство концентраций всех компонентов системы во времени. Однако это не означает, что  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  перестают реагировать с образованием  $\text{HI}$ . Просто число молекул водорода и йода, вступающих в прямую реакцию, совпада-

ет с числом молекул йодоводорода, разлагающихся с образованием  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ .

Концентрации веществ в состоянии равновесия оказываются постоянными во времени и называются *равновесными*. Их обозначают формулами веществ, заключёнными в квадратные скобки, например:  $c_{A(\text{равнов.})} = [A]$ . Применяя закон действующих масс для записи выражений скоростей прямой и обратной реакций, имеем:



В состоянии химического равновесия устанавливаются равновесные концентрации:

$$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \leftarrow \\ k \cdot [A]^a \cdot [B]^b & = & k \cdot [L]^l \cdot [M]^m \end{array}$$

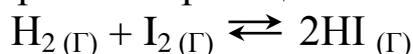
Преобразуя равенство, получим выражение, отражающее соотношение концентраций компонентов реакционной смеси в состоянии химического равновесия, называемое *константой равновесия*:

$$K = \frac{[L]^l \cdot [M]^m}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

В числителе константы равновесия записывают равновесные концентрации продуктов реакции, а в знаменателе – реагентов в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам.

По величине константы равновесия можно судить о глубине (или полноте) протекания процесса в данных условиях. Если  $K > 1$ , содержание продуктов реакции в состоянии равновесия превышает содержание реагентов, при этом данное соотношение концентраций во времени постоянно. Наоборот, значение  $K < 1$  говорит о более высоком содержании реагентов в системе.

Например, для обратимой реакции



Константу равновесия можно рассчитать по уравнению

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

подставив значения равновесных концентраций веществ, установившиеся в экспериментах для данной температуры, получим:

$$K = \frac{(1,31 \cdot 10^{-3})^2}{(1,84 \cdot 10^{-4}) \cdot (1,84 \cdot 10^{-4})} = 50,7$$

Числовое значение константы  $50,7 > 1$  говорит о том, что при наступлении химического равновесия в системе содержание молекул HI (продуктов) превышает содержание  $H_2$  и  $I_2$  (реагентов). Чем полнее (или глубже) протекает прямая реакция, тем больше числовое значение константы равновесия.

Содержание газов в системе часто характеризуют величинами парциальных давлений, значение которых можно использовать наравне с молярными концентрациями газов при нахождении константы равновесия. Для гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела взаимодействующих фаз, концентрации наиболее конденсированных фаз в выражение константы равновесия не входят (приравниваются к единице).

*Смещение химического равновесия заключается в изменении скорости прямой или обратной реакции и происходит при нарушении постоянства внешних факторов: **концентрации веществ, температуры** или **давления** в системе.*

Без изменения температуры и давления в системе, находящейся в состоянии химического равновесия, константа равновесия является постоянной величиной. Если же изменить концентрацию одного из компонентов, произойдет смещение равновесия – одна из реакций ускорится. Образовавшиеся в этом процессе вещества будут вступать во взаимодействие, ускоряя обратный процесс. Спустя некоторое время система окажется в равновесном состоянии, характеризующимся новыми значениями равновесных концентраций компонентов, но прежним их соотношением. Таким образом, *значение константы равновесия не меняется при изменении содержания компонентов реакционной смеси.*

Изменение же температуры или давления в равновесной системе приводит к смещению равновесия, меняя значение константы равновесия. Формирование новых условий протекания ре-

акции приводит к установлению нового равновесного состояния с другими равновесными концентрациями и другим их соотношением. ***На значение константы равновесия влияют только температура и давление.***

В 1884г. французский ученый Анри Луи Ле-Шателье сформулировал термодинамический принцип подвижного равновесия:

***Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается таким образом, чтобы компенсировать изменение.***

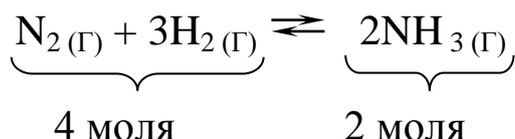
**1. Влияние концентрации на смещение химического равновесия.** Как уже было сказано выше, изменение концентрации любого из компонентов гомогенной реакции приводит к изменению скорости прямой или обратной реакции и поэтому вызывает смещение химического равновесия:

- при повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции (вправо или в сторону прямой реакции);
- при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования исходных веществ (влево или в сторону обратной реакции).

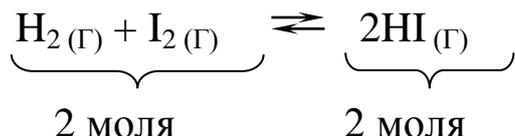
**2. Влияние температуры на смещение химического равновесия.** В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому:

- при повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла;
- при понижении температуры – в направлении экзотермической реакции, протекающей с выделением тепла.

**3. Влияние давления на смещение химического равновесия.** Во всех реакциях с участием газообразных веществ давление влияет на смещение равновесия только в случае разницы в количествах молей газообразных реагентов и продуктов. Например:



При равенстве молей газов-реагентов и газообразных продуктов при изменении давления скорости прямой и обратной реакций изменяются одинаково, поэтому равновесие не смещается. Например, в случае равновесного состояния реакции:



изменение общего давления будет одинаково увеличивать и прямую и обратную реакцию, поэтому смещение равновесия не произойдёт.

Влияние давления на положение равновесия подчиняется следующим правилам:

- при повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с меньшим количеством молей газов;
- при понижении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ с большим количеством молей газов.



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 4.3

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Равновесие реакции $\text{ZnO}_{(\text{К})} + \text{CO}_{(\text{Г})} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{К})} + \text{CO}_{2(\text{Г})}$ , $\Delta H > 0$ сместится в сторону исходных веществ при... (несколько вариантов ответа)	а) уменьшении температуры б) увеличении общего давления в) увеличении парциального давления $\text{CO}_2$ г) уменьшении объёма
2.	Увеличение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции для процессов ...	а) $\text{N}_2(\text{Г}) + 3\text{H}_2(\text{Г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{Г})$ б) $\text{O}_2(\text{Г}) + 2\text{H}_2(\text{Г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$ в) $\text{N}_2(\text{Г}) + \text{O}_2(\text{Г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{Г})}$ г) $\text{O}_2(\text{Г}) + \text{C}_{(\text{Т})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{Г})}$

3.	Равновесие реакции $\text{SO}_{2(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\Gamma)}$ , $\Delta H < 0$ сместится в сторону образования продуктов при... (несколько вариантов ответа)	а) увеличении общего давления б) уменьшении парциального давления $\text{SO}_2$ в) уменьшении температуры г) увеличении температуры
4.	По величине константы равновесия определите систему, в которой продуктов больше, чем реагентов...	а) $K = 1,3 \cdot 10^{-5}$ б) $K = 1 \cdot 10^2$ в) $K = 3 \cdot 10^{-3}$ г) $K = 0,3$
5.	Выберите варианты реакций, протекающих в прямом направлении, при понижении температуры ...	а) $\text{C}_{(\Gamma)} + 2\text{H}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\Gamma)}$ , $\Delta H < 0$ б) $\text{PCl}_{3(\Gamma)} + \text{Cl}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(\Gamma)}$ , $\Delta H < 0$ в) $\text{N}_2\text{O}_{3(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\Gamma)} + \text{NO}_{2(\Gamma)}$ , $\Delta H > 0$ г) $\text{CO}_{2(\Gamma)} + \text{C}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\Gamma)}$ , $\Delta H > 0$
6.	Выберите варианты реакций, протекающих в прямом направлении, при увеличении концентрации $\text{CO}_2$ ...	а) $\text{CO}_{2(\Gamma)} + \text{C}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\Gamma)}$ б) $\text{O}_{2(\Gamma)} + \text{C}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\Gamma)}$ в) $\text{ZnO}_{(\text{К})} + \text{CO}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{К})} + \text{CO}_{2(\Gamma)}$ г) $\text{CO}_{2(\Gamma)} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{Ж})}$
7.	Изменение давления не вызывает смещение равновесия для процессов ...	а) $\text{N}_{2(\Gamma)} + 3\text{H}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\Gamma)}$ б) $\text{O}_{2(\Gamma)} + 2\text{H}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})}$ в) $\text{N}_{2(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\Gamma)}$ г) $\text{O}_{2(\Gamma)} + \text{C}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\Gamma)}$



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 4

1. Что такое тепловой эффект реакции? Какие реакции называют эндотермическими, а какие экзотермическими? Сформулируйте определение энтальпии. Чем энтальпия отличается от теплового эффекта реакции?

2. Что такое скорость химической реакции? Назовите факторы, влияющие на скорость гомогенной и гетерогенной реакций.

3. Почему увеличение концентрации реагентов ускоряет химические реакции? Сформулируйте закон действующих масс. Запишите его выражение для процесса:  $\text{FeO}_{(\Gamma)} + \text{CO}_{(\Gamma)} \rightarrow \text{Fe}_{(\Gamma)} + \text{CO}_{2(\Gamma)}$ . Как, и в каких случаях, давление влияет на скорость химических реакций?

4. Почему увеличение температуры влияет на скорость химической реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Запишите уравнение Аррениуса. Что такое энергия активации?

5. Что такое катализ? Почему в присутствии катализаторов скорость реакции возрастает? Какие вещества называют ингибиторами?

6. Чем обратимые реакции отличаются от необратимых? Что такое химическое равновесие? Что такое константа равновесия, и от каких факторов зависит её величина? О чём говорит значение константы равновесия?

7. Что называют смещением химического равновесия? Сформулируйте правило Ле-Шателье. Каким образом изменение температуры, концентрации или давления влияют на смещение химического равновесия?

8. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 100 до 140°C, если температурный коэффициент равен 3?

9. Как изменится скорость реакции:  $2\text{HI}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$  при увеличении концентрации йодоводорода в 4 раза? Запишите выражение закона действующих масс.

10. Как изменится скорость реакции:  $4\text{P}_{(тв)} + 5\text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_{5(тв)}$  при увеличении давления в 2 раза? Запишите выражение закона действующих масс.

11. Запишите выражение константы равновесия для процесса:

$\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$  Изменение каких параметров смещает равновесие вправо.



## 5. РАСТВОРЫ

### 5.1 Понятие о дисперсных системах

Практически все природные объекты представляют собой смеси веществ. В зависимости от степени дисперсности (раздробленности) компонентов различают:

**Истинные растворы** – смеси, в которых вещества диспергированы до молекулярного, атомного или ионного состояния. Размер частиц в истинных растворах менее  $10^{-7}$  м. Это устойчивые и гомогенные системы, существующие в разных агрегатных состояниях: газообразном (смеси газов), жидком (например, водные растворы электролитов), твердом (сплавы металлов).

**Коллоидные растворы**, содержащие вещества, диспергированные до частиц размером  $10^{-7}$  м. Такие частицы представляют собой агрегаты молекул и называются коллоидными. Их размер мал, для того, чтобы обнаружить с помощью глаза или микроскопа. Их нельзя выделить из раствора путем фильтрования. Размер коллоидных частиц соизмерим с длиной волны оптической части электромагнитного спектра, поэтому в коллоидных растворах наблюдаются различные оптические эффекты: опалесценция, рассеивание света и т.д. Коллоидные растворы устойчивы в определенных температурных, временных рамках, а также чувствительны к добавлению электролитов. По большому счету это гетерогенные системы. Примерами коллоидных систем могут быть дым, мутная речная вода, молоко и т.д.

**Грубодисперсные системы** – гетерогенны, они состоят из частиц, обладающих размером более  $10^{-5}$  м. Это крупные частицы, различимые глазом или при увеличении и оседающие на фильтре при разделении смеси. Некоторые грубодисперсные системы получили специфические названия. Так, смесь, состоящая из жидкого компонента, распределенного в газообразной среде, носит название *аэрозоля*. Две несмешивающихся жидкости при перемешивании образуют *эмульсию*, а смесь твердого вещества с жидкостью называют *суспензией*. Примерами могут являться туман, примеси масла в воде, водный раствор извести. Грубодис-

персные системы неустойчивы и для повышения их «времени жизни» добавляют стабилизаторы.

Свойства гетерогенных систем отличаются от свойств истинных растворов и изучаются в рамках *коллоидной химии*. Поэтому далее речь пойдет об истинных растворах.

## 5.2 Истинные растворы

*Раствором называют гомогенную многокомпонентную систему, находящуюся в состоянии химического равновесия.* Компонент, который при образовании раствора не меняет своего агрегатного состояния или находится в большем количестве, как правило, считают *растворителем*.

Процесс образования растворов – *растворение* – представляет собой переход молекул вещества из одной фазы в другую с образованием гомогенной смеси. Обратный процесс – формирование фазы вещества из раствора, называется *кристаллизацией*.



Таким образом, растворение – обратимый процесс. С кинетической точки зрения растворы можно выделить:

- **ненасыщенные** растворы, в которых скорость процесса растворения вещества больше скорости его кристаллизации. При добавлении новой порции вещества к ненасыщенному раствору, оно растворяется;
- **насыщенные** растворы, в которых скорость растворения равна скорости кристаллизации. В таком растворе осадок вещества находится в равновесии с растворённым веществом;
- **пересыщенные** растворы, в которых скорость растворения меньше скорости кристаллизации вещества из раствора. Такие растворы можно получить из насыщенных, если увеличить растворимость вещества, например, нагреть раствор.

При нагревании растворимость вещества увеличивается, насыщенный раствор становится ненасыщенным и осадок вещества растворяется. При охлаждении происходит возвращении системы в исходное состояние и образуется пересыщенный раствор, в котором происходит кристаллизация вещества – выпадение осадка.

Причина растворения кроется во взаимодействии молекул растворителя и растворяемого вещества. Чем легче происходит разрыв межмолекулярных связей в структуре растворяемого компонента и чем больше выигрыш в энергии при образовании новых межмолекулярных связей в растворе, тем лучше вещество растворяется. Близость свойств растворителя и растворяемого вещества часто становится причиной хорошей растворимости.

Процесс образования раствора сопровождается изменением физических и химических свойств системы. Например, изменением температуры, плотности, вязкости, цвета раствора по сравнению с исходными компонентами. Даже суммарный объём компонентов может не совпадать с объёмом образовавшегося раствора. Химические свойства растворённого вещества могут сильно отличаться от его свойств в чистом виде. Таким образом, **растворение – это обратимый физико-химический процесс.**

Способность соединения образовывать с другими веществами истинные растворы характеризуется **растворимостью**. Растворимость ( $S$ ) выражается содержанием вещества в его насыщенном растворе, выраженном в процентах, либо в граммах, отнесённых к 100г или 100 мл растворителя.

Растворимость существенно зависит от природы компонентов раствора, температуры и давления. С повышением температуры увеличивается растворимость твёрдых веществ и жидкостей, растворимость газов уменьшается. Изменение давления на растворимость конденсированных сред практически не влияет, увеличение давления увеличивает растворимость газов.

**Солевой эффект** – это явление растворения осадка трудно-растворимого вещества при добавлении сильного электролита, не содержащего одноимённых с осадком ионов. Например, растворимость осадка  $\text{AgCl}$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  увеличивается.

**Высаливание** – это явление выпадения осадка вещества при добавлении другого вещества (высаливателя), обладающего большей растворимостью в данном растворителе. Различают:

1) высаливание веществ *добавлением электролитов*, содержащих одноимённые с высаливаемым веществом ионы. Например, растворимость  $\text{AgCl}$  в присутствии  $\text{NaCl}$  или  $\text{AgNO}_3$  уменьшается и выпадает новая порция осадка;

2) высаливание веществ *добавлением неэлектролитов*. Высаливающее действие в данном случае основано на большей растворимости высаливателя, который как бы вытесняет из раствора менее растворимое соединение.

Состав раствора и содержание основного компонента в нём можно выражать по-разному. Наиболее распространённые способы выражения концентрации раствора представлены ниже.

**Массовая доля вещества в растворе** ( $\omega$ ) представляет собой отношение массы вещества ( $m_B$ ) к массе раствора ( $m_P$ ), выраженное в долях или процентах:

$$\omega = \frac{m_B}{m_P} \cdot 100\%$$

По аналогии с массовой долей выделяют также *молярную долю* ( $X$ ) вещества или его *объёмную долю* ( $\varphi$ ) в растворе.

**Молярная концентрация вещества** ( $c_M$ ) показывает содержание количества вещества ( $\nu$ ) в объёме раствора ( $V$ ), выраженное в моль/л:

$$c_M = \frac{\nu}{V} = \frac{m_B}{M \cdot V},$$

где  $M$  – молярная масса вещества.

**Молярная концентрация эквивалента вещества\*** ( $c_H$ ) показывает содержание количества эквивалентов вещества ( $\nu_{\text{экв}}$ ) в объёме раствора ( $V$ ), выраженное в моль/л:

$$c_H = \frac{\nu_{\text{экв}}}{V} = \frac{m_B}{M_{\text{э}} \cdot V},$$

---

\* Традиционно этот способ выражения концентрации носит название: «**нормальная концентрация**»

где  $M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента вещества.

**Молярная концентрация вещества** ( $c_m$ ) показывает содержание количества вещества ( $\nu$ ) в килограмме растворителя ( $m$ ), выраженное в моль/кг:

$$c_m = \frac{\nu}{m} = \frac{m_B}{M \cdot m} .$$

### 5.3 Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства растворов – это те их свойства, которые при данных условиях зависят только от числа растворённых частиц и не зависят от химической природы растворённого вещества.

К таким свойствам относятся: давление насыщенного пара летучего компонента, температура кипения, температура замерзания и осмотическое давление раствора.

#### 5.3.1 Замерзание и кипение растворов

Такие физические характеристики растворов, как температуры их фазовых переходов (кристаллизация и испарение), имеют важное практическое значение. Образование растворов из компонентов, один из которых обладает большей летучестью, приводит к изменению давления пара летучего вещества над раствором. Это обстоятельство является причиной изменения температуры кипения и температуры замерзания раствора относительно тех же характеристик летучего компонента. Наиболее часто встречающиеся растворы – водные, содержащие нелетучие вещества. Поэтому далее речь идёт о коллигативных свойствах водных растворов.

**Законы Рауля.** В 1886-1887 году Франсуа Мари Рауль сформулировал законы, связывающие изменение температур фазовых переходов жидких растворов с концентрацией веществ:

**Температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Понижение температуры замерзания растворов прямо пропорционально молярной концентрации вещества в растворе.**

Для водных растворов:

$$\Delta T^{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{зам}} - T_{\text{раствора}}^{\text{зам}} = K_{\text{КР}} \cdot c_m = K_{\text{КР}} \frac{m_b}{M \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$K_{\text{КР}}$  – криоскопическая константа растворителя (в данном случае воды).

Зная температуру замерзания растворителя, его криоскопическую константу и молярную концентрацию раствора, можно найти температуру замерзания раствора.

**Решим задачу:** *Найдите температуру замерзания водного раствора этиленгликоля, если в 100 г воды содержится 25 г  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , температура замерзания воды  $0^\circ\text{C}$ , а криоскопическая константа  $1,86$  град·кг/моль.*

Прежде всего, найдём молярную массу этиленгликоля и молярную концентрацию раствора:

$$M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 2 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 62 \text{ (г/моль)}$$

$$c_m = \frac{m_b}{M \cdot m} = \frac{25}{62 \cdot 0,100} = 4,03 \text{ (моль/кг)}$$

Подставим значения в выражение закона Рауля и найдём температуру замерзания раствора:

$$T_{\text{раствора}}^{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{зам}} - K_{\text{КР}} \cdot c_m = 0 - 1,86 \cdot 4,03 = -7,5^\circ\text{C}$$

**Ответ:** *раствор замерзает при  $-7,5^\circ\text{C}$ .*

Криоскопию используют для определения концентрации растворов и молярной массы веществ, не являющихся электролитами. Для этого измеряют понижение температуры замерзания раствора, приготовленного из точных навесок вещества и растворителя с известной криоскопической константой.

Явление понижения температуры замерзания растворов используют при производстве *антифризов* – низкозамерзающих смесей. Основу таких растворов составляют вода и органический компонент: этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин и др. Меняя содержание органических добавок можно получить антифризы с температурой замерзания от  $0$  до  $-65^\circ\text{C}$ .

**Температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя. Повышение температуры ки-**

пения прямо пропорционально моляльной концентрации вещества в растворе. Для водных растворов:

$$\Delta T^{\text{кип}} = T_{\text{раствора}}^{\text{кип}} - T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кип}} = K_{\text{ЭБ}} \cdot c_m,$$

$K_{\text{ЭБ}}$  – эбулиоскопическая константа растворителя (в данном случае воды).

Измерение температуры кипения можно использовать при нахождении концентраций растворов и молярных масс веществ.

**Решим задачу:** Найдите моляльную концентрацию водного раствора сахара, если повышение температуры кипения составляет 1,5 градуса, а эбулиоскопическая константа воды 0,52 град·кг/моль.

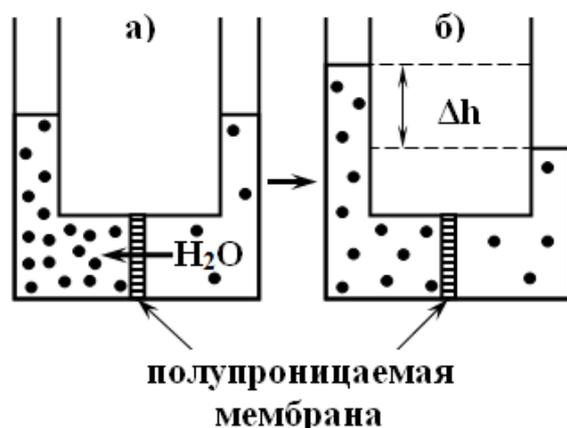
Подставим данные в выражение закона Рауля и найдём моляльную концентрацию раствора сахара:

$$c_m = \frac{\Delta T^{\text{кип}}}{K_{\text{ЭБ}}} = \frac{1,5}{0,52} = 2,88 \text{ (моль/кг)}$$

**Ответ:** моляльная концентрация раствора 2,88 моль/кг.

### 5.3.2 Осмос

Явление осмоса встречается в системах, состоящих из двух растворов с разной концентрацией вещества, разделённых перегородкой (полупроницаемой мембраной), проницаемой только для молекул одного из компонентов растворов, обладающего большей подвижностью (рис. 5.1). Наиболее часто таким компонентом является вода.



**Рисунок 5.1** Явление осмоса в водном растворе.

В начальный момент времени (рис. 5.1а) концентрация воды в разбавленном растворе выше и молекулы растворителя будут

чаще переходить из разбавленного раствора в концентрированный, чем в обратном направлении. **Явление осмоса заключается в самопроизвольном переносе растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией вещества в раствор с большей концентрацией.** В результате, после установления равновесия в системе концентрации растворов по обе стороны мембраны выравниваются, но объёмы будут разными (рис. 5.1б). Давление, которое испытывает мембрана со стороны раствора с большим объёмом, пропорционально высоте  $\Delta h$  на которую поднимается его уровень и называется **осмотическим давлением**. Впервые осмос наблюдал А. Нолле в 1748г., однако исследование этого явления было начато спустя столетие.

В 1886г. голландский физхимик Вант-Гофф обратил внимание на схожесть поведения растворённого вещества и идеального газа.

**Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации и температуре раствора.**

$$\pi = c_M \cdot R \cdot T ,$$

$\pi$  – осмотическое давление, кПа;

$c_M$  – молярная концентрация раствора, моль/л;

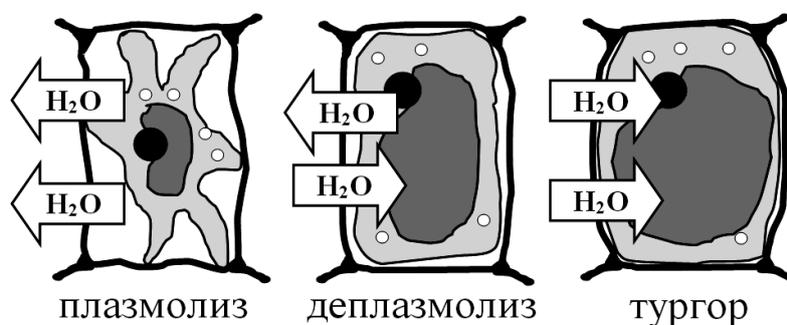
$R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);

$T$  – абсолютная температура, К.

В природе осмос является неотъемлемой частью жизнедеятельности живых клеток. Так, например, мембрана, окружающая нормальную клетку крови, проницаема лишь для молекул воды, кислорода, некоторых из растворённых в крови питательных веществ и продуктов клеточной жизнедеятельности. Для больших белковых молекул, находящихся в растворённом состоянии внутри клетки, она непроницаема. Поэтому белки, столь важные для биологических процессов, остаются внутри клетки. Поддержание постоянной концентрации веществ и водного баланса внутриклеточного пространства происходит благодаря явлению осмоса.

Осмотические явления играют важную роль в жизни клетки. Каждая клетка отделена от внешней среды полупроницаемой мембраной, которая пропускает воду и практически не пропуска-

ет многие растворенные в воде вещества (рис. 5.2). Обычно протоплазма содержит достаточно большое количество растворенных веществ при невысоком содержании их во внешнем растворе. Поэтому вода будет проходить внутрь клетки, вызывая увеличение ее объема.



**Рисунок 5.2 Осмотические явления в системе «клетка – раствор».**

В результате клетка переходит в состояние осмотического напряжения, обусловленного осмотическим давлением, которое называется **тургором**. Нормальные растительные и животные клетки всегда находятся в состоянии тургора. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление ниже, чем в клетке, называются **гипотоническими**. Если концентрация внешнего раствора выше, чем концентрация веществ в протоплазме, то происходит перенос воды из клетки, протоплазма уменьшается в объеме. Это явление называется **плазмолизом**. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление выше, чем в клетке, называются **гипертоническими**. Если молярные концентрации веществ вне и внутри клетки равны, то такие растворы называются **изотоническими**.

В клетках растений осмотическое давление достигает 0,5 - 2 МПа, а у некоторых растений, обитающих на засоленных почвах, оно может достигать 17 МПа. В точке роста злаков осмотическое давление достигает 5 МПа. Корни растения содержат больше растворенных веществ, чем почвенный раствор, и поэтому активно всасывают воду и питательные вещества. Гипертоническая болезнь связана с плазмолизом клеток мозга человека, поэтому рекомендуется употреблять в пищу как можно меньше поваренной соли. Раствор, использующийся при внутривенном введении лекарственных препаратов, содержит 0,9 % NaCl, и является изотоническим относительно крови человека.

Осмоз широко используют в лабораторной технике: при определении молярных характеристик полимеров, концентрировании растворов, исследовании разнообразных биологических структур. Осмотические явления иногда используются в промышленности, например при получении некоторых полимерных материалов, очистке высокоминерализованной воды методом обратного осмоса жидкостей.

Для растворов электролитов наблюдается отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа и они приобретают вид:

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

$$\Delta T^{кип} = i \cdot K_{эб} c_m,$$

$$\pi = i \cdot c_M RT,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент (фактор Вант-Гоффа).

Изотонический коэффициент показывает во сколько раз коллигативное свойство раствора электролита больше коллигативного свойства раствора неэлектролита при той же концентрации.  $i > 1$



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 5.1-5.3

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Суспензиями являются составы ...	а) сметана б) песок в воде в) насыщенный раствор хлорида натрия г) воздух
2.	К эмульсиям относятся составы ...	а) жирное молоко б) насыщенный раствор сульфата бария в) глина и вода г) вода и оливковое масло
3.	Дисперсной системой, в которой дисперсной фазой выступает газ, а дисперсионной средой – жидкость, является...	а) суспензия б) дым в) майонез г) пена

4.	Насыщенным называется раствор в котором ...	а) скорость растворения вещества равна скорости его кристаллизации б) скорость растворения вещества меньше скорости его кристаллизации в) скорость растворения вещества больше скорости его кристаллизации
5.	Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ частично растворится при добавлении ...	а) $\text{NaCl}$ б) $\text{FeCl}_3$ в) $\text{NaOH}$ г) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$
6.	Расположите варианты ответов в порядке <u>увеличения</u> растворимости $\text{BaSO}_4$ гетерогенные системы:	а) вода – осадок $\text{BaSO}_4$ б) 0,1М раствор $\text{NaCl}$ – осадок $\text{BaSO}_4$ в) 0,1М раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – осадок $\text{BaSO}_4$ Ответ: _____ .
7.	Расположите варианты ответов в порядке <u>уменьшения</u> растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ гетерогенные системы:	а) 1М раствор $\text{HCl}$ – осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ б) вода – осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ в) 0,1М раствор $\text{AlCl}_3$ – осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ Ответ: _____ .
8.	Раствор, содержащий 40 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 100 г воды замерзает при _____, для воды $K_{\text{кр}} = 1,86$ град·моль/кг	а) $0^\circ\text{C}$ б) $-1,6^\circ\text{C}$ в) $-0,16^\circ\text{C}$ г) $-16^\circ\text{C}$
9.	Раствор, содержащий 36 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в 100 г воды закипает при _____, для воды $K_{\text{эб}} = 0,52$ град·моль/кг	а) $100^\circ\text{C}$ б) $104^\circ\text{C}$ в) $101^\circ\text{C}$ г) $1,04^\circ\text{C}$
10.	Осмотическое давление раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при температуре $25^\circ\text{C}$ для раствора с концентрацией 0,1 моль/л составляет ....	а) 105,4 кПа б) 205,8 кПа в) 411,6 кПа г) 20,58 кПа



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 5

1. Чем истинные растворы отличаются от коллоидных и грубодисперсных систем? В чём особенность коллоидных растворов?
2. Чем отличаются ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы?
3. Какова роль растворителя при растворении вещества? Дайте определение растворимости вещества. Какие факторы на неё влияют?
4. Что такое солевой эффект и высаливание?
5. Какие свойства растворов называются коллигативными? Перечислите их.
6. Сформулируйте законы Рауля. При каких температурах будет замерзать и кипеть раствор этилового спирта, содержащий 20 г  $C_2H_5OH$  в 100 г воды, если для воды  $K_{кр} = 1,86$  град·кг/моль,  $K_{эб} = 0,52$  град·кг/моль?
7. Что такое осмос? Какие факторы влияют на осмотическое давление раствора? Сформулируйте закон Вант-Гоффа. Вычислите осмотическое давление раствора сахарозы, если в 500 мл содержится 1 моль  $C_{12}H_{22}O_{11}$  при  $0^{\circ}C$ .
8. Определите массовую долю растворенного вещества в растворе, если в 150 г воды растворено 5 г этого вещества.
9. Определите массовую долю азотной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0.9 моль/л, плотность которого  $1.03$  г/см<sup>3</sup>.
10. Какова молярная концентрация раствора, если в 250 мл его содержится 5 г сульфата натрия?
11. В каком объеме раствора содержится 58.5 г хлорида натрия, если молярная концентрация составляет 0.1 моль/л?
12. Какую массу гидрокарбоната натрия надо взять для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0.1 моль/л?
13. Чему равна молярная концентрация эквивалента хлорида кальция, содержащего 11.1 г соли в 0.5 л раствора?



## 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

### 6.1 Теория электролитической диссоциации

Характер взаимодействия веществ с наиболее распространённым растворителем – водой всегда интересовал экспериментаторов. Практика показывает, что одни вещества вступают с ней в химическую реакцию, другие инертны по отношению к воде, но ряд веществ при расплавлении или растворении в воде образуют системы, обладающие электропроводностью. Последнее свойство послужило причиной деления всех соединений на *электролиты* – вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток, и *неэлектролиты*. Причины такого поведения электролитов долгое время оставались неизвестны.

Первое экспериментальное подтверждение распада молекул электролитов на ионы было получено в 1886 году Аррениусом, который сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации. Однако в конце XIX века большинство учёных идею о распаде нейтральных молекул на заряженные частицы не приняли, так как Аррениусу не удалось объяснить причины и механизм электролитической диссоциации.

Противником теории Аррениуса был Менделеев, который выдвинул химическую теорию растворов. Согласно представлениям Дмитрия Ивановича, образование раствора – это всегда химическое взаимодействие растворённого вещества с растворителем и именно оно обеспечивает энергией, разрыв внутримолекулярных связей с образованием ионов. Менделеев считал, что в растворах происходят, по сути, химические реакции между растворённым веществом и растворителем, тогда как по теории Аррениуса водные растворы представляли собой механическую смесь ионов и воды.

Научные споры длились не один год, пока последователи химической теории растворов русские учёные Иван Алексеевич Каблуков и Владимир Александрович Кистяковский не ввели представление о *сольватации* ионов – электростатическом взаимодействии ионов электролита с полярными молекулами раство-

рителя. Их работы положили начало сближению физической и химической теорий растворов.

### **Основные положения теории электролитической диссоциации**

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, т.е. подвергаются **электролитической диссоциации**. Электролитическая диссоциация – обратимый процесс.

2. Образование ионов в водном растворе сопровождается их гидратацией (сольватацией) – образованием электростатических связей молекул воды (растворителя) с заряженными ионами.

3. Под действием электрического тока, положительно заряженные катионы двигаются к катоду, а отрицательно заряженные анионы – к аноду.

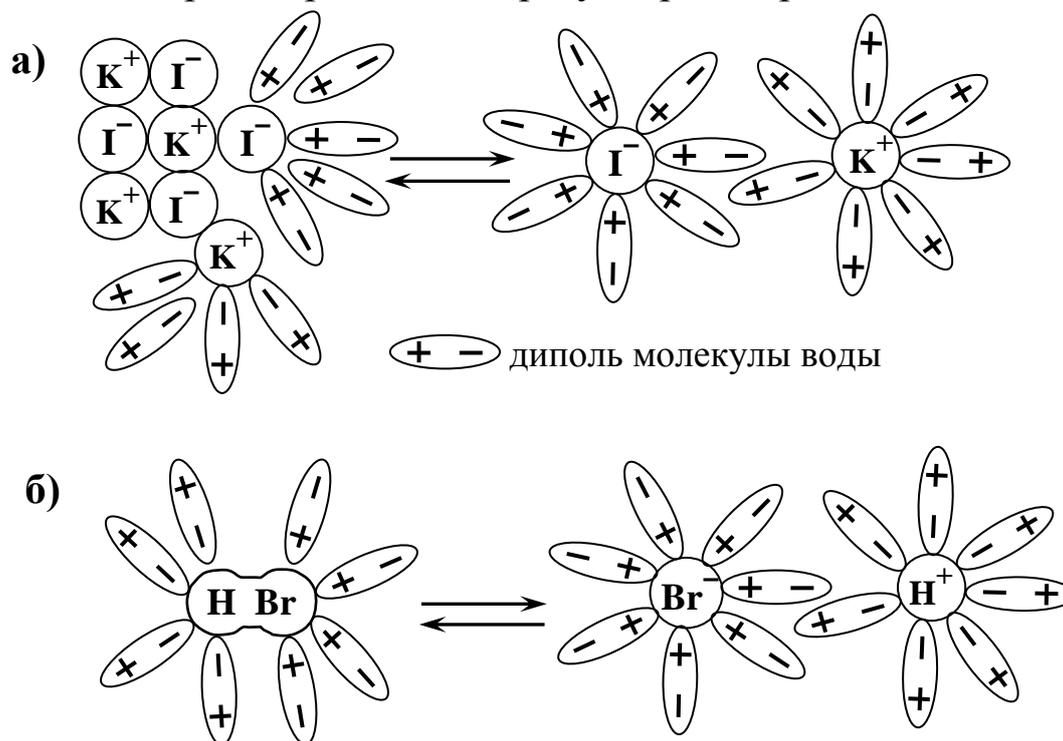
4. Электролиты обладают разной способностью к диссоциации. Характеристикой силы электролита является **степень диссоциации** ( $\alpha$ ). Она равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы к общему числу молекул, введённых в раствор.

### **Механизм электролитической диссоциации**

При растворении соединений с ионными связями (например, KI) процесс электролитической диссоциации начинается с ориентации диполей воды вокруг ионов кристаллической решетки соединения (рис. 6.1а). Ориентируясь вокруг поляризованных частиц, молекулы воды образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом выделяется большое количество энергии (*энергия гидратации*), величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки. Поэтому происходит разрушение кристаллической решетки слой за слоем, при котором гидратированные ионы переходят в фазу растворителя и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор.

Аналогично диссоциируют вещества, молекулы которых образованы полярными ковалентными связями. Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например, HBr), определённым образом ориентируются диполи воды (рис. 6.1б). В результате взаимодействия с диполями воды полярная ковалентная связь молекулы ещё сильнее поляризуется и превращается в ионную связь,

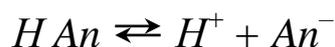
далее образуются свободные гидратированные ионы, которые смешиваясь с растворителем, образуют раствор.



**Рисунок 6.1. Механизм электролитической диссоциации.**

Способностью к электролитической диссоциации в водных растворах обладают кислоты, основания, амфолиты и соли.

**Кислоты** – это электролиты, способные в водных растворах диссоциировать с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка.

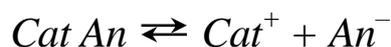


**Основания** – это электролиты, способные в водном растворе или расплаве диссоциировать с образованием катионов основного остатка и гидроксид-анионов.



**Амфотерные гидроксиды** являются **амфолитами** – веществами, способными диссоциировать в водном растворе, как по типу основания, так и по типу кислоты.

**Соли** – это электролиты, диссоциирующие в водном растворе или расплаве с образованием катионов основного и анионов кислотного остатка.



## 6.2 Сильные и слабые электролиты

Количественной характеристикой способности вещества к электролитической диссоциации является *степень диссоциации* ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% ,$$

где  $n$  – число молекул, распавшихся на ионы в растворе,  $N$  – общее число молекул. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры раствора, концентрации вещества.

Чем полярнее молекулы растворителя, тем сильнее их поляризующее действие на внутримолекулярные связи растворяющихся веществ и тем выше будет степень диссоциации молекул. Наиболее важным и распространённым растворителем является вода, частицы которой обладают большим дипольным моментом, что обеспечивает их высокое поляризующее действие на молекулы электролитов.

Электролитическая диссоциация – энергозатратный обратимый процесс, поэтому увеличение температуры, как правило, приводит к возрастанию степени диссоциации веществ.

Процесс диссоциации электролитов в растворах происходит при непосредственном участии молекул растворителя, поэтому в соответствии с законом действующих масс – чем больше частиц растворителя, тем легче протекает электролитический распад вещества. Чем выше концентрация вещества, тем ниже степень его диссоциации. Особенно заметно влияние концентрации на степень диссоциации слабых электролитов.

**Сильными** электролитами считают вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы. Понятие «сильный электролит» относительно. Оно характеризует взаимодействие вещества с данным растворителем.

По отношению к воде сильными электролитами являются следующие группы веществ:

- почти все простые соли и соли с комплексными ионами;

- сильные кислоты: марганцевая, хлорная, азотная, хлороводородная, бромоводородная, иодоводородная, серная (по первой ступени диссоциации) и т.д.
- сильные основания: все щёлочи, малорастворимые гидроксиды кальция, стронция и т.д.

Под *слабыми* электролитами подразумевают вещества, которые в данных условиях не полностью диссоциируют.

По отношению к воде слабыми электролитами являются следующие группы веществ:

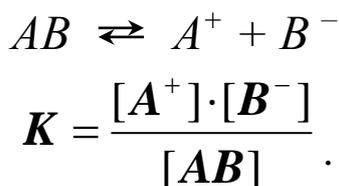
- слабые кислоты: азотистая, угольная, ортофосфорная, сернистая, ортокремниевая, циановодородная, сероводородная, фтороводородная, муравьиная, уксусная, щавелевая; многие органические кислоты и т.д.
- слабые основания: гидроксид магния, гидроксид аммония, многие органические основания и т.д.
- амфотерные электролиты (амфолиты), вода.

Степень диссоциации зависит от температуры и концентрации раствора, поэтому для  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $c_H = 0,1$  моль/л существует условное деление электролитов на:

сильные  $30 < \alpha < 100\%$ , средние  $3 < \alpha < 30\%$  и слабые  $\alpha < 3\%$

Многие слабые электролиты являются многоосновными или многокислотными гидроксидами. Диссоциация таких электролитов происходит ступенчато. При этом каждая последующая ступень диссоциации протекает труднее предыдущей и характеризуется своей константой диссоциации. Сравнить константы диссоциации электролитов по разным ступеням можно воспользовавшись таблицей 4 в приложении.

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс. Поэтому для него можно записать выражение константы равновесия, которая применительно к данному процессу носит название *константы диссоциации* или *константы ионизации* вещества.



Для сильных электролитов, полностью распадающихся на ионы в растворе,  $K \rightarrow \infty$ , для слабых  $K \ll 1$ . Константа диссоциации зависит только от природы растворителя и температуры.

В насыщенном растворе, когда  $[AB_{\text{ТВ}}]=1$ , константу диссоциации называют произведением растворимости и используют для характеристики содержания в растворе ионов труднорастворимых веществ:

$$K = [A^+][B^-] = \text{ПР} - \text{произведение растворимости.}$$

Для труднорастворимых веществ  $\text{ПР} < 10^{-10}$ .

### Закон разбавления Оствальда

В 1888 году при исследовании свойств растворов электролитов Вильгельм Фридрих Оствальд открыл названный затем его именем закон разбавления, который можно рассматривать как частный случай общего закона действующих масс. Степень диссоциации и константа диссоциации связаны между собой. Если  $[A^+] = [B^-] = c \cdot \alpha$ , а  $[AB] = (1 - \alpha) \cdot c$ , то общее выражение для константы диссоциации приобретает вид:

$$K = \frac{c^2 \alpha^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Это соотношение носит название закона разбавления Оствальда. Из него следует, что для сильных электролитов при  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $K \rightarrow \infty$ , а для слабых электролитов, когда  $\alpha \rightarrow 0$ ,

$$K = c \cdot \alpha^2.$$

*С уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.*

Закон Оствальда позволяет вычислить степень диссоциации электролита в растворах с разной концентрацией по величине константы диссоциации, являющейся табличной величиной (см. приложение). Это важно при оценке содержания ионов в растворе.

**Решим задачу:** Чему равна степень диссоциации циановодородной кислоты  $\text{HCN}$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе, если константа её диссоциации составляет  $6,3 \cdot 10^{-10}$ ?

$\text{HCN}$  – слабый электролит, т.к.  $K \ll 1$ . Для вычисления степени диссоциации воспользуемся выражением закона Оствальда

для слабых электролитов. Выразим  $\alpha$  и подставим известные числовые значения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,9 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_{\%} = 7,9 \cdot 10^{-5} \cdot 100\% = 7,9 \cdot 10^{-3}\%$$

**Ответ:** степень диссоциации циановодородной кислоты  $7,9 \cdot 10^{-3}\%$ .

### 6.3 Ионные реакции

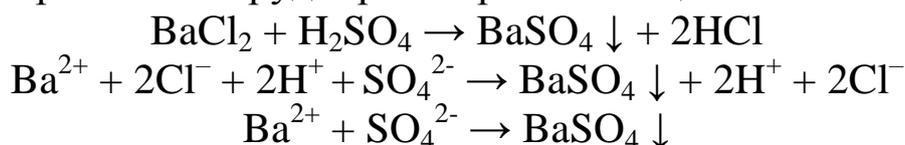
Реакции, протекающие между электролитами в условиях их диссоциации, называются *ионными реакциями*. Ионные реакции могут иметь обменный или окислительно-восстановительный характер.

Взаимодействие веществ отражают с помощью молекулярных уравнений реакций. Полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения реакций записывают с учётом возможной диссоциации электролитов. При этом труднорастворимые вещества и слабые электролиты в ионном виде не записывают.

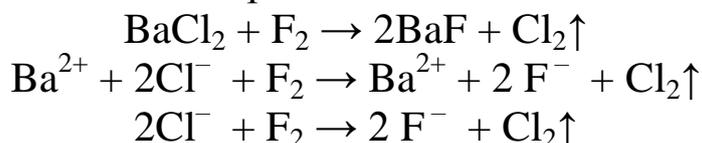
Большинство ионных реакций обратимы, однако, при протекании взаимодействия, сопровождающегося связыванием ионов, ионные реакции практически необратимы.

#### Условия необратимости ионных реакций обмена

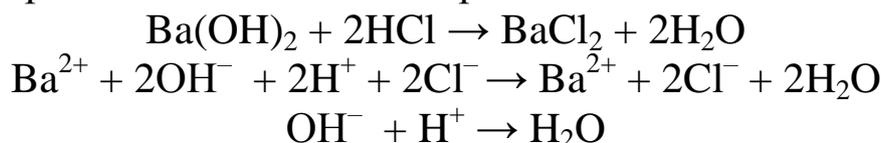
1. Образование труднорастворимых веществ.



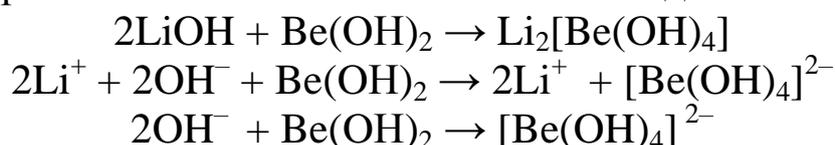
2. Образование газообразных веществ.



3. Образование слабых электролитов.



4. Образование комплексных ионов и соединений.





## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 6.1-6.3

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Если в растворе из 150 молекул на ионы распалось 25 молекул, степень диссоциации вещества равна ...	а) 30% б) 25% в) 16,7% г) 1,7%
2. Сравнив константы диссоциации, расположите вещества в порядке увеличения их электролитической силы:	а) $\text{HNO}_2$ , $K = 4,3 \cdot 10^{-4}$ б) $\text{NH}_4\text{OH}$ , $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$ в) $\text{HCN}$ , $K = 6,3 \cdot 10^{-10}$ г) $\text{HClO}$ , $K = 3,9 \cdot 10^{-8}$ Ответ: _____.
3. Степень диссоциации $\text{NH}_4\text{OH}$ в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна .... $K = 1,7 \cdot 10^{-5}$	а) 1% б) 1,3% в) 13% г) 4%
4. Взаимодействию между карбонатом натрия и соляной кислотой соответствует сокращенное молекулярно-ионное уравнение ...	а) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^-$ б) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$ г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+$
5. Взаимодействию между гидроксидом калия и хлоридом аммония соответствует сокращенное молекулярно-ионное уравнение ...	а) $\text{K}^+ + \text{OH}^- + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ б) $\text{OH}^- + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{Cl}^-$ в) $\text{K}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- = \text{NH}_4^+ + \text{KCl}$ г) $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4\text{OH}$
6. Сокращённому молекулярно-ионному уравнению $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ соответствует взаимодействие между ...	а) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{KOH}$ б) $\text{FeCl}_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в) $\text{Fe}_2\text{S}_3$ и $\text{KOH}$ г) $\text{FePO}_4$ и $\text{NH}_4\text{OH}$
7. Сокращённому молекулярно-ионному уравнению $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ соответствует взаимодей-	а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{K}_2\text{CO}_3$ б) $\text{CaCl}_2$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3$ в) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{BaCO}_3$ г) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{MgCO}_3$

	ствие между ...	
8.	Сокращённому молекулярно-ионному уравнению $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$ соответствует взаимодействие между ...	а) Cu и NaOH б) $\text{CuCl}_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в) $\text{CuSO}_4$ и NaOH г) CuO и $\text{H}_2\text{O}$



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 6

1. Сформулируйте основные положения теории электролитической диссоциации. Объясните механизм диссоциации веществ с: а) ионной, б) ковалентной полярной связями.

2. Дайте определения основным классам электролитов с точки зрения электролитической диссоциации.

3. Что такое степень диссоциации, какие факторы на неё влияют? Что такое константа диссоциации?

4. Сформулируйте отличие между сильными и слабыми электролитами. Какие значения степени диссоциации и константы диссоциации характерны для слабых, а какие для сильных электролитов?

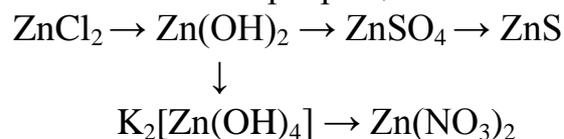
5. Какова взаимосвязь степени и константы диссоциации? Запишите выражение закона разбавления Оствальда для слабых электролитов.

6. Вычислите константу диссоциации муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/л, если степень её диссоциации  $\alpha = 0,013$ .

7. Константа диссоциации масляной кислоты  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$   $K = 1,5 \cdot 10^{-5}$ . Вычислите степень её диссоциации в растворе с молярной концентрацией 0,001 моль/л.

8. Найдите степень диссоциации синильной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/л, зная, что ее константа диссоциации  $K = 5,0 \cdot 10^{-10}$ .

9. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции в соответствии со схемой превращений:



10. Составьте по два молекулярных уравнения к сокращённым ионным:  
а)  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ; б)  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ ; в)  $2\text{OH}^- + \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



## 7 ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

### 7.1 Ионное произведение воды

Вода – очень слабый электролит, проявляющий свойства амфолита. Его диссоциация происходит при взаимодействии полярных молекул с образованием гидроксид-анионов  $\text{OH}^-$  и катионов оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , которые для краткости обозначают  $\text{H}^+$ :



Константа диссоциации воды, измеренная методом электрической проводимости при 22 °С, составляет:

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

если учесть концентрацию неионизированных молекул воды в 1 л раствора  $[\text{H}_2\text{O}] = 1 : 18 = 55,5$  (моль/л) и подставить полученное значение в выражение константы диссоциации, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} \quad (7.1)$$

Данное выражение называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды, независимо от состава раствора, остается постоянным при данной температуре.

### 7.2 Водородный и гидроксильный показатели

При протекании химических реакций с участием катионов водорода или гидроксид-ионов их концентрация может меняться в тысячи и даже миллионы раз. Для контроля за ионным составом растворов, характеристики кислотности или щёлочности среды используют водородный и гидроксильный показатели, соответственно:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (7.2)$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (7.3)$$

Прологарифмировав ионное произведение воды и, подставив приведённые выше обозначения, получим соотношение:

$$\mathbf{pH + pOH = 14} \quad (7.4)$$

**Решим задачу:** Вычислите  $pH$ ,  $pOH$  и  $[OH^-]$ , если  $[H^+] = 10^{-5}$  моль/л.

Используя формулу 7.2 находим  $pH = -\lg 10^{-5} = 5$ .

В соответствии с уравнением 7.4  $pOH = 14 - pH = 14 - 5 = 9$ .

Вычисляем  $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-9}$  моль/л.

**Ответ:**  $pH = 5$ ,  $pOH = 9$ ,  $[OH^-] = 10^{-9}$  моль/л.

Характер среды выражают через величину водородного показателя. Проанализируем, какие значения принимает  $pH$  в растворах с разным содержанием катионов водорода или гидроксид-ионов.

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации катионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы и составляют  $10^{-7}$  моль/л, поэтому водородный показатель равен гидроксильному показателю:

$$\mathbf{pH = pOH = -\lg 10^{-7} = 7.}$$

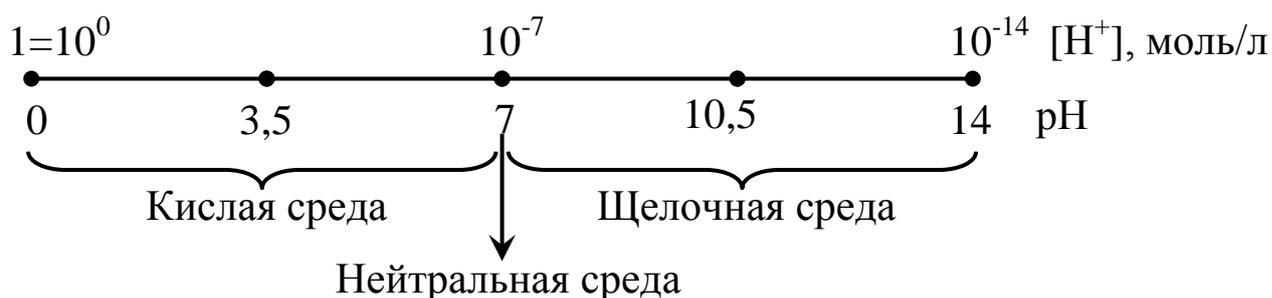
В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше  $10^{-7}$  моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения меньше семи:

$$\mathbf{pH < 7.}$$

В щелочных растворах концентрация гидроксид-ионов превышает концентрацию катионов водорода и, следовательно  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения больше семи:

$$\mathbf{pH > 7.}$$

Ниже представлены диапазоны изменения концентрации катионов водорода и  $pH$  для растворов с различным характером среды:



Для точного измерения рН используют специальные приборы – рН-метры, датчиками в которых служат электроды, чувствительные к катионам водорода. Для приблизительного измерения рН служат индикаторные полоски, представляющие собой фильтровальную бумагу, пропитанную специальным составом, включающим кислотно-основные индикаторы – вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора.

При вычислении рН растворов электролитов следует помнить, какие кислоты и основания относят к сильным, а какие к слабым электролитам. Молекулы сильных электролитов полностью диссоциируют на ионы в растворах, а слабые электролиты распадаются на ионы в очень малой степени. Поэтому вычисление равновесной концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворах сильных и слабых электролитов требует разных подходов. Далее приводится алгоритм, которого следует придерживаться при решении подобных задач.

1. Записать уравнение диссоциации кислоты или основания и обратить внимание на количество ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , образующихся из каждой молекулы электролита ( $n$ ).

2. Вспомнить к какому типу электролитов относится данная кислота или основание. Найти степень диссоциации ( $\alpha$ ). В случае сильных электролитов  $\alpha$  приравнивают к единице, а для слабых – рассчитывают по закону Оствальда, используя значение константы диссоциации.

3. Вычислить равновесную концентрацию катионов водорода с учётом способа выражения концентрации раствора, пользуясь формулами из табл. 7.1:

**Таблица 7.1. Формулы для расчёта  $[\text{H}^+]$  в растворах электролитов**

Электролит	Кислота	Основание
Сильный $\alpha = 1$	$[\text{H}^+] = c_M \cdot n = c_H$	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{c_M \cdot n} = \frac{10^{-14}}{c_H}$
Слабый $\alpha < 1$	$[\text{H}^+] = c_M \cdot \alpha = \sqrt{K_i \cdot c_M}$	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{c_M \cdot \alpha} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_i \cdot c_M}}$

где  $K_i$  – константа данной  $i$ -й степени диссоциации электролита.

Для многоосновных кислот (многокислотных оснований) равновесную концентрацию ионов водорода (гидроксид-ионов), образующихся на разных ступенях диссоциации, следует рассчитывать отдельно, с учётом соответствующей константы диссоциации (см. приложение).

4. Вычислить рН раствора, подставив значение  $[H^+]$  в формулу:

$$pH = -lg [H^+]$$

**Решим несколько типовых задач:** 1). *Вычислите рН раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л.*

1.  $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$  – в соответствии с уравнением диссоциации из одного моля азотной кислоты образуется 1 моль катионов водорода, значит  $n = 1$ .

2. Азотная кислота относится к сильным электролитам, поэтому  $\alpha = 1$ .

3. Вычислим равновесную концентрацию катионов водорода в растворе по формуле:  $[H^+] = c_M \cdot n = 0,01 \cdot 1 = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

4. Вычислим  $pH = -lg 10^{-2} = 2$ .

**Ответ:**  $pH = 2$

2) *Вычислите рН раствора циановодородной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л, если константа диссоциации равна  $6,3 \cdot 10^{-10}$ .*

1.  $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$  в соответствии с уравнением диссоциации из одного моля циановодородной кислоты образуется 1 моль катионов водорода, значит  $n = 1$ .

2. Циановодородная кислота относится к слабым электролитам, поэтому  $\alpha < 1$ . Для нахождения  $\alpha$  необходимо воспользоваться

законом разбавления Оствальда:  $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,9 \cdot 10^{-5}$

3. Вычислим равновесную концентрацию катионов водорода в растворе по формуле:  $[H^+] = c_M \cdot \alpha = 0,1 \cdot 7,9 \cdot 10^{-5} = 7,9 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Можно воспользоваться второй частью этой формулы, которая позволяет избежать дополнительного вычисления степени диссоциации:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot c} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,9 \cdot 10^{-6}$$

4. Вычислим  $\text{pH} = -\lg(7,9 \cdot 10^{-6}) = -\lg 7,9 + (-\lg 10^{-6}) = 6 - 0,9 = 5,1$ .

**Ответ:**  $\text{pH} = 5,1$ .

3) *Вычислите pH раствора гидроксида бария с молярной концентрацией 0,05 моль/л.*

1.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ba}^+ + 2\text{OH}^-$  в соответствии с уравнением диссоциации из одного моля гидроксида натрия образуется 2 моля гидроксид анионов, значит  $n = 2$ .

2. Гидроксид бария относится к сильным электролитам, поэтому  $\alpha = 1$ .

3. Вычислим равновесную концентрацию катионов водорода в

растворе по формуле:  $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{c_M \cdot n} = \frac{10^{-14}}{0,05 \cdot 2} = 10^{-13}$  моль/л.

4. Вычислим  $\text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13$ .

**Ответ:**  $\text{pH} = 13$ .

4) *Вычислите pH раствора гидроксида аммония с молярной концентрацией 0,001 моль/л, если константа диссоциации равна  $1,3 \cdot 10^{-5}$ .*

1.  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  в соответствии с уравнением диссоциации из одного моля гидроксида аммония образуется 1 моль гидроксид анионов, значит  $n = 1$ .

2. Гидроксид аммония относится к слабым электролитам  $\alpha < 1$ , поэтому для нахождения равновесной концентрации гидроксид ионов необходимо учесть константу диссоциации электролита.

3. Вычислим равновесную концентрацию катионов водорода в

растворе:  $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K \cdot c}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}} = 7,7 \cdot 10^{-11}$ .

4. Вычислим  $\text{pH} = -\lg(7,7 \cdot 10^{-11}) = -\lg 7,7 + (-\lg 10^{-11}) = 11 - 0,9 = 10,1$ .

**Ответ:**  $\text{pH} = 10,1$ .



## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 7.1-7.2

ВОПРОСЫ:		ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:	
1.	Установите соответствие между значением равновесной концентрации катионов водорода $[H^+]$ , значением рН и характером среды раствора: $[H^+]$ : 1) $10^{-5}$ моль/л 2) $10^{-9}$ моль/л 3) $10^{-2}$ моль/л 4) $10^{-11}$ моль/л	рН: а) 11 б) 9 в) 5 г) 2	Характер среды: I кислый II щелочной
	1) _____.	2) _____.	3) _____.
2.	В растворе серной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л рН равен ...	а) 3 б) 5 в) 2 г) 1	
3.	В растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,01 моль/л рН равен ...	а) 2 б) 12 в) 10 г) 1	
4.	Укажите верные значения: рОН, $[H^+]$ и $[OH^-]$ для раствора с рН = 8...	а) 8, $10^{-6}$ моль/л, $10^{-8}$ моль/л б) 5, $10^{-9}$ моль/л, $10^{-5}$ моль/л в) 10, $10^{-4}$ моль/л, $10^{-10}$ моль/л г) 6, $10^{-8}$ моль/л, $10^{-6}$ моль/л	

### 7.3 Буферные системы

Свойства водных растворов, содержащих слабые электролиты, в значительной степени обусловлены существованием в них равновесия между молекулярной и ионной формами вещества. Добавление к таким растворам одноимённых ионов влияет на состояние равновесия и приводит к ассоциации ионов. Так, например, добавление к раствору гидроксида аммония его соли, содержащей катион аммония, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подавляет процесс диссоциации слабого электролита:  $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ , равновесие смещается в сторону образования молекулярной формы вещества, при этом часть гидроксид-ионов связывается добавленными к раствору катионами аммония, и рН раствора уменьшается.

Такого рода взаимодействия лежат в основе буферных свойств систем, содержащих электролиты разной силы с одним и тем же ионом.

**Буферными называются растворы, сохраняющие pH при добавлении небольших количеств кислоты или щёлочи, а также при разбавлении.**

В состав буферного раствора должны входить либо слабая кислота и её соль, образованная сильным основанием, либо слабое основание и его соль, образованная сильной кислотой. Буферными свойствами обладают также смеси солей слабых многоосновных кислот. Составы некоторых буферных смесей приведены в таблице 7.2.

**Таблица 7.2. Буферные растворы**

Буферный раствор	Слабый электролит	Соль слабого электролита
Ацетатный	Уксусная кислота $\text{CH}_3\text{COOH}$	Ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa}$
Аммиачный	Гидроксид аммония $\text{NH}_4\text{OH}$	Хлорид аммония $\text{NH}_4\text{Cl}$
Фосфатный	Дигидрофосфат анион $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	Гидрофосфат анион $\text{HPO}_4^{2-}$

Механизм буферного действия заключается в следующем: добавление сильной кислоты или сильного основания к буферному раствору приводит к протеканию процессов связывания добавленных ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  с образованием слабого электролита. В результате исходная концентрация катионов водорода (pH) в растворе сохраняется без изменения. Схема взаимодействия ацетатного буферного раствора с растворами кислоты и основания приводится ниже:

Буферный раствор	Добавление ионов	Протекающий процесс, <u>слабый электролит</u>	Результат
$\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+ \text{H}^+ \Rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow$ $\rightarrow \underline{\text{CH}_3\text{COOH}}$	<b><i>pH const</i></b>
	$+ \text{OH}^- \Rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \underline{\text{H}_2\text{O}}$	

Добавление больших количеств сильной кислоты или щёлочи приводит к потере буферных свойств раствора.

**Количество эквивалентов сильной кислоты или щёлочи, изменяющее рН буферного раствора на 1 единицу, называется буферной ёмкостью.** Различают буферную ёмкость по кислоте и по основанию. Буферная ёмкость тем выше, чем выше концентрация компонентов и чем меньше эти концентрации отличаются между собой. Фактически буферное действие прекращается, когда один из компонентов израсходован примерно на 90%.

При разбавлении буферного раствора одновременно уменьшается концентрация всех компонентов, но их соотношение остаётся постоянным. Поэтому разбавление раствора до определённых пределов не влияет на изменение рН, но сильно влияет на буферную ёмкость.

Расчёт рН буферных растворов производят по формулам:

*Кислая буферная смесь:* 
$$pH = -\lg K_D - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

*Основная буферная смесь:* 
$$pH = 14 + \lg K_D + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$$

В природе слабые электролиты встречаются гораздо чаще, чем сильные. Если учесть тот факт, что вода является самым распространённым растворителем, а для живых организмов составляет основу питательной среды, то окажется, что с буферными системами мы встречаемся практически на каждом шагу.

В живой природе буферные растворы обеспечивают устойчивость и нормальную работу ферментативных систем, так как многие ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН. Буферные системы поддерживают сохранение кислотно-щелочного баланса, позволяют поддерживать необходимую величину осмотического давления в крови и межтканевых жидкостях.

Почвы, благодаря содержащимся в них слабым электролитам, обладают буферной ёмкостью. Почвенные буферные системы создают благоприятные условия для развития растений, большинство из которых не переносят больших колебаний рН. Кроме того, буферная ёмкость почвы определяет её экологиче-

скую устойчивость. Примеры некоторых природных буферных систем приведены в табл. 7.3.

**Таблица 7.3. Природные буферные системы**

Буферная система	pH
Кровь человека	7,35 – 7,45
Слюна	6,35 – 6,85
Молоко	6,60 – 6,90
Морская вода	8,0
Томатный сок	4,3

## 7.4 Гидролиз солей

Гидролиз (от греч. *hydor* – вода и *lysis* – разложение, распад) представляет собой частный случай *сольволиза* – процесса разложения, протекающего при взаимодействии вещества с растворителем. Механизм и продукты гидролиза различных классов соединений (солей, сложных эфиров, углеводов и др.) могут существенно отличаться.

*Гидролизом соли называют обменное взаимодействие её ионов с водой, приводящее к образованию слабого электролита.* Образующиеся при диссоциации соли катионы и анионы можно рассматривать как продукты ионизации соответствующих кислот и оснований, которые в свою очередь обладают определённой электролитической силой. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием *не гидролизуются*.

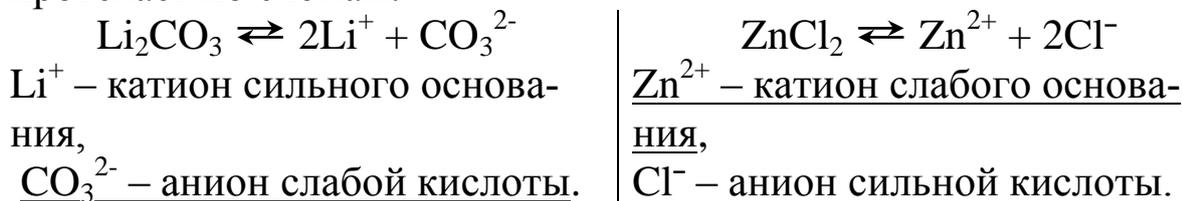
Различают три типа гидролиза:

- гидролиз по аниону происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием;
- гидролиз по катиону происходит в растворах солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием;
- гидролиз по катиону и по аниону одновременно происходит в растворах солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием.

Составляя уравнения гидролиза солей, следует придерживаться следующего алгоритма:

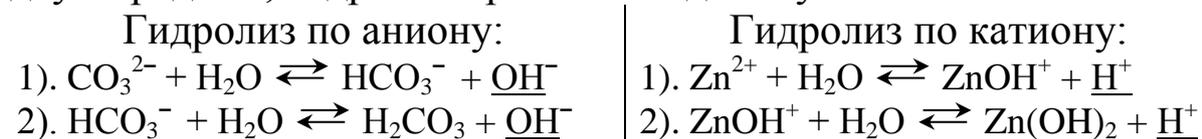
1. Записать уравнение диссоциации соли и определить электролитическую силу кислоты и основания, образующих соль.

**Разберём два примера:** гидролиз карбоната лития и гидролиз хлорида цинка. Диссоциация этих солей в водном растворе протекает по схемам:



2. Определить тип гидролиза и записать сокращённое ионное уравнение гидролиза.

В случае  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  наблюдается гидролиз по аниону, а для  $\text{ZnCl}_2$  – гидролиз по катиону. Так как гидролизующиеся ионы – двухзарядные, гидролиз протекает в две ступени:



3. Определить характер среды водного раствора соли.

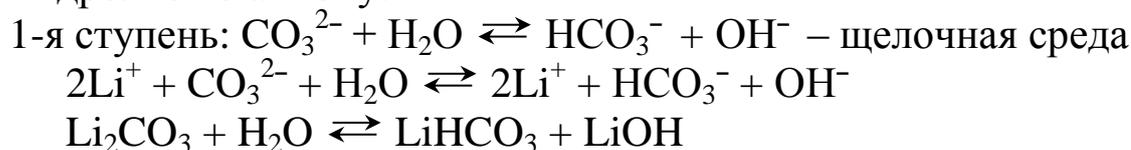
В результате гидролиза в водном растворе  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  происходит образование гидроксид-ионов, поэтому формируется щелочная среда, а в растворе  $\text{ZnCl}_2$  – кислая среда, так как образуются катионы водорода.

4. Для каждой из ступеней гидролиза составить полное ионное и молекулярное уравнения реакции. При составлении полного ионного уравнения необходимо добавить в левую и правую части уравнения химические формулы ионов, не вступающих в гидролиз. Молекулярную форму уравнения легко получить из полной ионной, соединяя ионы в молекулы с учётом знаков заряда.

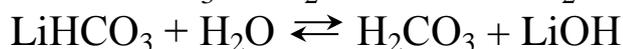
В итоге полностью записанные уравнения гидролиза выглядят следующим образом:



Гидролиз по аниону:

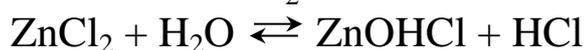
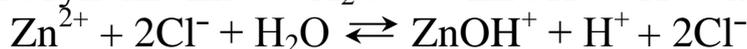


2-я ступень:  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$  – щелочная среда

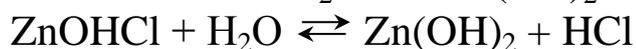
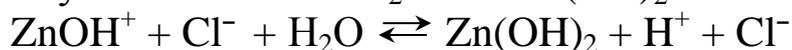


Гидролиз по катиону:

1-я ступень:  $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$  – кислая среда

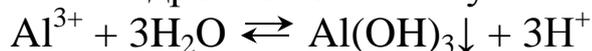


2-я ступень:  $\text{ZnOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}^+$  – кислая среда



Реакция гидролиза чаще всего является обратимой, однако, в том случае, если в результате взаимодействия продукты реакции уходят из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений, гидролиз становится **необратимым**. Например, в водном растворе  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  в результате протекания обменных реакций между ионами соли и ионами воды присутствует осадок  $\text{Al(OH)}_3$  и выделяется продукт распада угольной кислоты  $\text{CO}_2$ :

Гидролиз по катиону:



Гидролиз по аниону:



Суммарное уравнение гидролиза:



Таким образом, в водном растворе карбонат алюминия в виде соли  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  не существует. Для подобных соединений, необратимо подвергающихся гидролизу, в таблице растворимости стоит прочерк “–”.

Гидролиз, также как и другие обратимые реакции, подчиняется характеризуется константой равновесия, которую применительно к данному процессу называют **константой гидролиза**  $K_{\text{гидр}}$ .

В выражение этой константы входят равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции. Одним из реагентов явля-

ется вода, а среди продуктов гидролиза встречаются продукты ее диссоциации – катионы водорода или гидроксид-анионы. Другим реагентом является ион слабого электролита (катион основания или анион кислоты), который в результате реакции преобразуется в свою молекулярную форму (слабое основание или слабую кислоту). Таким образом, после преобразований константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита:

Для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой:  $K_{гидр} = K_W / K_{кисл}$

Для солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием:  $K_{гидр} = K_W / K_{основ}$

Для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием:  $K_{гидр} = \frac{K_W}{K_{кисл} \cdot K_{основ}}$

Глубину протекания реакции гидролиза принято характеризовать с помощью *степени гидролиза* ( $h$ ), которая по аналогии со степенью диссоциации равна отношению числа молекул, подвергшихся гидролизу ( $n$ ), к общему числу молекул ( $N$ ) и может быть выражена в долях или процентах:

$$h = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Степень гидролиза зависит от:

- силы слабого электролита, образующего соль (чем слабее электролит, тем в большей степени гидролизуется соль);
- концентрации соли (чем выше концентрация, тем меньше степень гидролиза соли);
- температуры (с увеличением температуры гидролиз усиливается).

В реакцию гидролиза могут вступать не только соли, но и другие вещества. Так гидролитическое расщепление белков, жиров и углеводов в процессе пищеварения позволяет живым организмам усваивать питательные вещества. Подобные реакции яв-

ляются экзотермическими и служат одним из источников энергии в живых клетках.

Гидролиз соединений, входящих в состав горных пород является одним из основных геохимических и почвообразующих процессов.



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 7.3-7.4

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Укажите вещества, образующие буферные растворы ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{HCl}$ и $\text{NaCl}$ б) $\text{HCN}$ и $\text{KCN}$ в) $\text{NaOH}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4$ г) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
2. Нейтральный характер среды наблюдается в растворе ...	а) $\text{CuSO}_4$ б) $\text{KCl}$ в) $\text{CH}_3\text{COONa}$ г) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
3. Кислый характер среды наблюдается в растворах ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{CrCl}_3$ б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в) $\text{Na}_3\text{PO}_4$ г) $\text{K}_2\text{CO}_3$
4. Щелочной характер среды наблюдается в растворах ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{ZnSO}_4$ б) $\text{Li}_2\text{CO}_3$ в) $\text{K}_3\text{PO}_4$ г) $\text{AlCl}_3$



### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 7

1. Назовите числовое значение ионного произведения воды. Какие факторы могут повлиять на его величину?

2. Сформулируйте определение водородного показателя. Какие значения рН наблюдаются в нейтральном, кислом и щелочном растворе?

3. Рассчитайте и объясните причину различия рН в растворах уксусной кислоты с концентрациями 0,1 моль/л, 0,01 моль/л и 0,001 моль/л.

4. Какими свойствами обладают буферные растворы? Приведите примеры буферных систем.

5. Вычислите рН буферных растворов состава: а) 0,1 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия, б) 0,1 моль/л гидроксида аммония и 0,1 моль/л хлорида аммония.

6. Что такое гидролиз? Перечислите типы гидролиза и этапы составления реакций гидролиза.

7. Составьте возможные уравнения гидролиза солей:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . Укажите характер среды растворов.

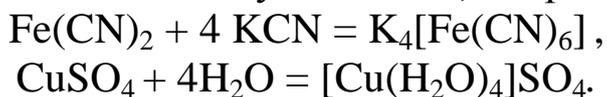
8. От каких факторов зависит степень гидролиза соли?



## 8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 8.1 Координационная теория строения комплексных соединений

**Комплексообразование** (от лат. *complexus* – сочетание) можно рассматривать как формирование сложных комплексных частиц, способных к самостоятельному существованию в растворе или кристалле, из более простых ионов и молекул. Действительно, многие комплексные соединения получаются при взаимодействии нескольких молекул веществ, например:



Продукты такого взаимодействия обладают собственной стехиометрией, собственными физическими и химическими свойствами, отличными от свойств исходных веществ.

Изучение строения этих соединений стало возможным только после введения дополнительных положений в представление о валентной связи. В 1893 году Альфред Вернер опубликовал основополагающую работу «О строении неорганических соединений», в которой предложил *координационную теорию строения комплексных соединений*:

1. Большинство элементов проявляет два типа валентности – главную и побочную.

2. Атом элемента стремится насытить не только главные, но и побочные валентности.

3. Побочные валентности атома строго фиксированы в пространстве и определяют геометрию комплекса и его различные свойства.

Предполагается, что главные валентности атом насыщает за счёт образования химических связей по обменному механизму, расходуя на их формирование неспаренные электроны.

Побочные валентности образуются по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой пары электронов одного атома и свободной орбитали второго.

**Комплексными или координационными называют соединения, в которых хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму.**

### Структура координационных соединений

Центральный атом или ион в комплексном соединении называется **комплексообразователем**. Как правило, это атом (ион) металла, образующий донорно-акцепторные химические связи с противоположно заряженными или нейтральными молекулами, называемыми **лигандами**. Комплексообразователь выступает в роли акцептора пары электронов, предоставляемой донором – атомом лиганда.

Комплексообразователь и лиганды образуют **координационную** (или **внутреннюю**) сферу комплекса, которую записывают в квадратных скобках. Остальные молекулы и ионы образуют **внешнюю** сферу и отщепляются при диссоциации. Заряд координационной сферы равен сумме степеней окисления комплексообразователя и лигандов, а также численно совпадает с суммарным зарядом ионов внешней сферы. Если координационная сфера электронейтральна, то внешняя сфера комплекса отсутствует.

Число связей комплексообразователя с лигандами называют **координационным числом**. Координационные числа, как правило, имеют четные значения, что связано с пространственной организацией внутренней сферы комплекса.

Разберём координационные соединения  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $[Cu(H_2O)_4]SO_4$  по составу:

$K_4[Fe(CN)_6]$ $K^+$ – внешняя сфера, $[Fe^{2+}(CN^-)_6]^{4-}$ – внутренняя сфера, $Fe^{2+}$ – комплексообразователь, $CN^-$ – лиганды, 6 – координационное число.	$[Cu(H_2O)_4]SO_4$ $SO_4^{2-}$ – внешняя сфера, $[Cu^{2+}(H_2O)_4]^{2+}$ – внутренняя сфера, $Cu^{2+}$ – комплексообразователь, $H_2O$ – лиганды, 4 – координационное число.
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Валентность лиганда называют **дентатностью**. Лиганды, занимающие одно координационное место у атома комплексообразователя, являются **монодентатными**. Если в структуре лиганда существует два или более атомов, способных выступить в

роли доноров электронной пары, то такие лиганды называют *би-, три-* или *полидентатными*.

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, относят к *хелатам* (от греч. *chelé* - клешня). В координационной сфере хелатов бидентатные лиганды связываются с комплексообразователем в двух точках, лиганд как бы захватывает центральный атом в клешню, образуя циклические структуры. Природные хелатообразующие лиганды очень разнообразны, их соединения с металлами отличаются высокой устойчивостью в водных растворах.

### Номенклатура координационных соединений

Согласно правилам IUPAC наименования комплексных соединений, также как и простых солей, начинается с названия аниона, а затем называют катион. В названии координационной сферы перечисляют все её составные части справа налево: число лигандов, лиганды, комплексообразователь. Для обозначения числа лигандов используют греческие числительные:

1 – моно	6 – гекса
2 – ди	7 – гепта
3 – три	8 – окта
4 – тетра	9 – нона
5 – пента	10 – дека

Названия некоторых лигандов приведены в таблице 8.1.

**Таблица 8.1** Названия наиболее распространённых лигандов

Отрицательно заряженные лиганды				Электронейтральные лиганды	
F <sup>-</sup>	фторо	CN <sup>-</sup>	циано	H <sub>2</sub> O	аква
Cl <sup>-</sup>	хлоро	SCN <sup>-</sup>	тиоцианато	NH <sub>3</sub>	аммино
Br <sup>-</sup>	бром	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	нитро	CO	карбонил
I <sup>-</sup>	иодо	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	сульфато	NO	нитрозил
OH <sup>-</sup>	гидроко	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	оксалато	I <sub>2</sub>	диiod

В комплексных катионах и нейтральных координационных сферах название комплексообразователя звучит по-русски в родительном падеже. Например: -цинка, -кобальта, -железа, -олова, и т.д.

В комплексных анионах комплексообразователь называют по-латыни, заменяя окончание на -am. Названия комплексообразователей анионов указано в таблице 8.2. От латинского названия элемента отличаются названия только двух комплексообразователей – ртути и сурьмы.

Степень окисления комплексообразователя указывается в скобках, рядом с названием комплексного иона.

Примеры названий комплексных соединений:

[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> сульфат тетрааквамеди (+2),

[Mn(CO)<sub>5</sub>] пентакарбонил марганца (+5),

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] гексацианоферрат (+3) калия.

**Таблица 8.2** Название наиболее распространённых комплексообразователей

Al	алюминат	Bi	висмутат	Fe	феррат	Pb	плюмбат
As	арсенат	Co	кобальтат	Hg	<u>меркурат</u>	Pt	платинат
Ag	аргентат	Cr	хромат	Mo	молибдат	Sb	<u>антимонат</u>
Au	аурат	Cu	купрат	Ni	никелат	Zn	цинкат

### Классификация координационных соединений

Многочисленные комплексные соединения очень разнообразны, поэтому их можно классифицировать по разным признакам, например выделяют:

По знаку заряда комплексного иона:

- катионные, содержащие комплексный катион – [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>,
- анионные, содержащие комплексный анион – K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>],
- нейтральные, представляющие собой молекулу – [Mn(CO)<sub>5</sub>].

По принадлежности к классу неорганических соединений:

- кислоты – H<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>],
- основания – [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OH,
- соли – K<sub>3</sub>[Fe(SCN)<sub>6</sub>], [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>.

По названию лигандов:

- аквакомплексы, включающие молекулы воды в координационную сферу – [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>,

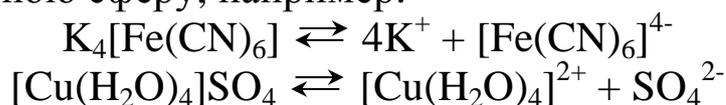
- аммиакаты, содержащие молекулы аммиака –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,
- ацидокомплексы, в координационной сфере которых содержатся кислотные остатки –  $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$
- гидроксокомплексы –  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

По пространственному строению:

- простые, образованные монодентатными лигандами;
- циклические или хелаты, содержащие полидентатные лиганды.

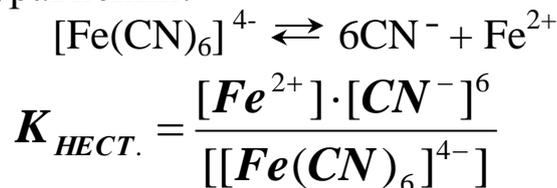
## 8.2 Комплексные соединения в водных растворах

При обычных условиях большинство комплексных соединений существуют в твердом – кристаллическом – состоянии. Образование водного раствора сопровождается разрушением кристаллической решетки и диссоциацией комплекса на внешнюю и внутреннюю сферу, например:



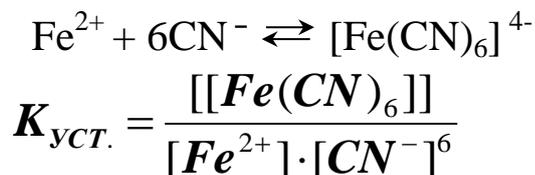
Нейтральные молекулярные комплексы к диссоциации неспособны. Большинство из них вообще нерастворимы в воде, но могут растворяться в неполярных растворителях, например бензоле.

Диссоциация внутренней сферы фактически представляет собой распад комплексного иона. Лиганды координационной сферы последовательно диссоциируют, замещаясь на молекулы воды. Каждой ступени диссоциации соответствует своё значение константы диссоциации, называемой *константой нестойкости*. Суммарное уравнение диссоциации комплексного иона складывается из частных уравнений.



Образование комплексных ионов происходит в обратном порядке, также по ступеням, каждая из которых характеризуется величиной *константы устойчивости*. Общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости и

характеризует устойчивость координационного соединения в данных условиях – чем выше её значение, тем прочнее комплексная частица.



В справочниках кроме значения  $K_{уст}$  часто приводят значение её десятичного логарифма  $\lg K_{уст}$ .

Между собой константы нестойкости и устойчивости связаны соотношением:

$$K_{уст} = \frac{1}{K_{нест}}$$

На устойчивость комплексных соединений влияют:

- ионный и молекулярный состав раствора, в том числе рН,
- температура.

### **Значение комплексных соединений**

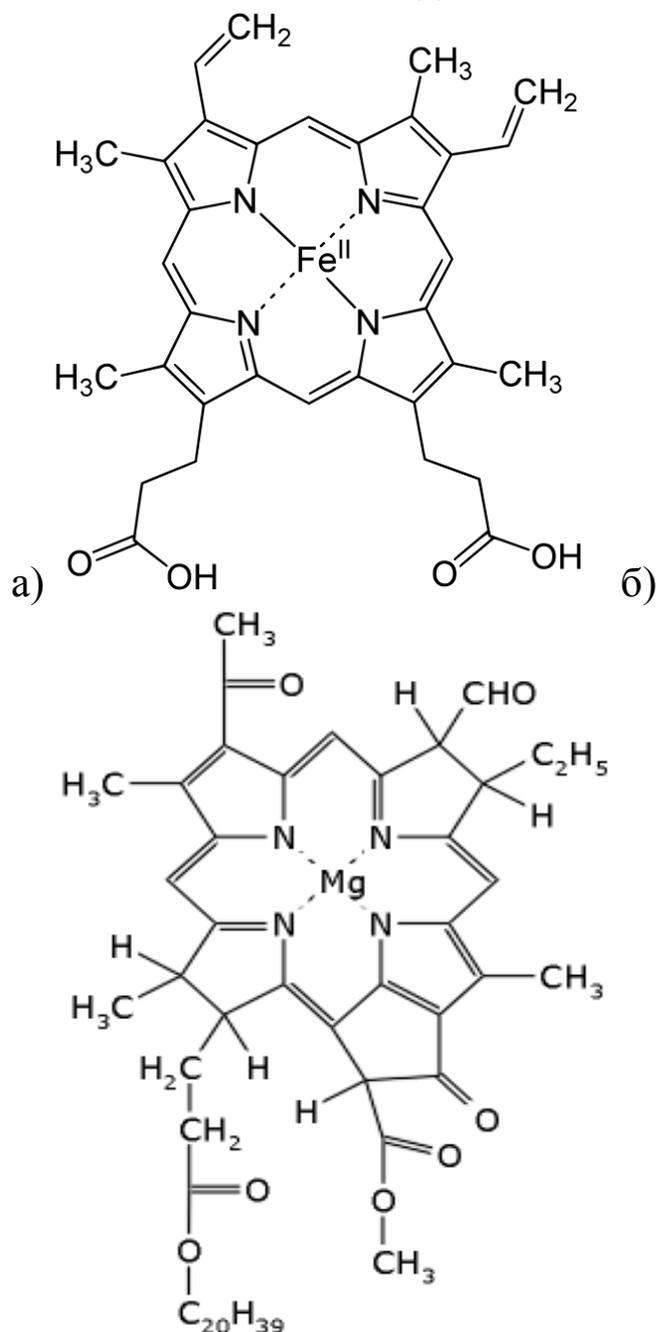
Комплексообразование находит широкое применение в областях выделения и очистки платиновых металлов, золота, серебра, никеля, кобальта, меди, в процессах разделения редкоземельных элементов, щелочных металлов и в ряде других технологических процессов.

Комплексные соединения широко используют в химическом анализе для качественного обнаружения и количественного определения самых разнообразных элементов и соединений.

В живых организмах различные типы комплексных соединений представлены соединениями ионов металлов (Fe, Cu, Mg, Mn, Mo, Zn, Co) с белками, аминокислотами, нуклеиновыми кислотами, углеводами, макроциклическими соединениями. Так, гем крови, являющийся основной составной частью гемоглобина и отвечающий за перенос кислорода в организме, представляет собой комплекс двухвалентного железа с макроциклическими порфириновыми лигандами (рис. 8.1а). Хлорофилл, являющийся зелёным пигментом растений, ответственным за фотосинтез, представляет собой магниевый комплекс с порфиринами (рис. 8.1б).

Важнейшие процессы жизнедеятельности, такие как дыхание, фотосинтез, биологическое окисление, ферментативный катализ протекают с участием комплексных соединений.

Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин – комплекс Zn, витамин B<sub>12</sub> – комплекс Co, платинол – комплекс Pt и т.д.



**Рисунок 8.1.** Структура гемма крови (а) и хлорофилла (б).



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА  
по теме 8**

ВОПРОСЫ:		ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:	
1.	Укажите атом комплексообразователя в соединениях: а) $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ г) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____	
2.	Укажите лиганды в соединениях: а) $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ г) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____	
3.	Установите соответствие соединения и его классификационной группы а) $\text{H}_2[\text{CoCl}_4]$ б) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ г) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	1) аквакомплекс 2) гидроксокомплекс 3) кислота 4) аммиакат	
	а) _____	б) _____	в) _____ г) _____
4.	Сравнив значения констант устойчивости, назовите наиболее прочное соединение ...	а) $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-) = 1,3 \cdot 10^3$ б) $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 6,8 \cdot 10^8$ в) $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 1,0 \cdot 10^{13}$ г) $K_{\text{уст}}([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1,0 \cdot 10^{21}$	
5.	Сравнив значения $\lg K_{\text{уст}}$ , назовите наименее прочное соединение ...	а) $\lg K_{\text{уст}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 12,0$ б) $\lg K_{\text{уст}}([\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 5,1$ в) $\lg K_{\text{уст}}([\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 19,3$ г) $\lg K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 7,5$	



## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 8

1. Что такое комплексообразование?
2. Назовите основные положения координационной теории Вернера. Какие соединения называют комплексными?
3. Разберите по составу и назовите следующие комплексные соединения:  $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .
4. Составьте уравнения диссоциации комплексных соединений и запишите выражения их констант устойчивости:  $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .
5. Каково биологическое значение комплексных соединений?



## 9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

### 9.1 Основные понятия

*Окислительно-восстановительными* называют реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов в молекулах или ионах. Суть такого взаимодействия сводится к передаче электронов от атомов одного вещества к атомам другого. Поэтому ключевым понятием, используемым для характеристики процессов, происходящих с атомами в окислительно-восстановительном взаимодействии, является понятие степени окисления, которое уже обсуждалось ранее при описании природы химических связей в молекулах (тема 2.3).

*Степень окисления* – это условный заряд атома, показывающий количество отданных или принятых им электронов, при образовании ионных связей в молекуле или ионе.

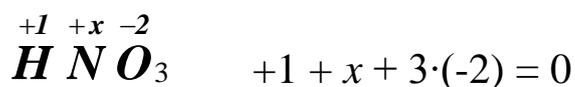
Характерные степени окисления элементов главных подгрупп приведены в табл. 2.1 раздела 2.3.2. При вычислении неизвестных степеней окисления атомов в молекулах или ионах следует придерживаться следующих правил:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
2. Степени окисления катионов равны:
  - для щелочных металлов +1,
  - для щелочно-земельных +2,
  - для бора, алюминия, скандия +3.
3. Водород во всех своих соединениях имеет степень окисления +1. Исключение составляют гидриды металлов, в которых степень окисления водорода -1.
4. Кислород почти всегда имеет степень окисления -2. Исключение составляют пероксиды и надпероксиды, в которых степень окисления кислорода -1, а также фторид кислорода.
5. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.
6. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю.

7. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав многоатомного или комплексного иона, равна заряду этого иона.

*Примеры:*

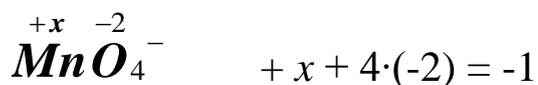
1). Вычислим степень окисления атома азота в азотной кислоте. Для этого просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления атома азота “ $x$ ” и подставив известные степени окисления атомов водорода и кислорода:



Из полученного уравнения степень окисления атома азота + 5.

2). Вычислим степень окисления марганца в перманганат-ионе.

Для этого просуммируем степени окисления всех атомов, обозначив неизвестную степень окисления атома марганца “ $x$ ” и подставив известную степень окисления атомов кислорода:



Из полученного уравнения степень окисления атома марганца + 7.

Все вещества с точки зрения их окислительно-восстановительных свойств можно поделить на две группы: окислители и восстановители.

Частица (атом, молекула или ион), отдающая электрон, называется **восстановителем**. Восстановленную форму вещества часто обозначают символом *Red* (от англ. *reduction* – восстановление).

Важнейшими **восстановителями** являются:

- свободные металлы, а также углерод и водород;
- многоатомные ионы и молекулы элементов в низшей или низкой степени окисления ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде);
- одноатомные ионы элементов в низшей или низкой степени окисления ( $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ).

Частица, принимающая электроны, называется **окислителем**. Окисленную форму вещества обозначают символом *Ox* (от англ. *oxidation* – окисление).

Важнейшими **окислителями** являются:

- простые вещества неметаллов ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $S$ );
- кислородсодержащие ионы или молекулы элементов в высшей или высокой степени окисления ( $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $H_2SO_4$  конц,  $CrO_3$ ,  $CuO$ ,  $PbO_2$ ,  $H_2O_2$  в щелочной среде);
- одноатомные катионы элементов в высшей степени окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $H^+$ )

Как уже говорилось выше, окислительно-восстановительная реакция сводится к протеканию двух сопряжённых процессов:

- процесс отдачи электронов, который называется **окислением** и записывается в виде полуреакции:



- процесс принятия электронов, который называется **восстановлением**, его полуреакция выглядит следующим образом:  $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$ .

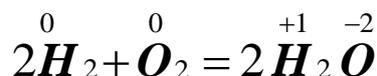


где  $Ox_1$  и  $Red_1$ , а также  $Ox_2$  и  $Red_2$  – пары окисленных и восстановленных форм участников реакции.

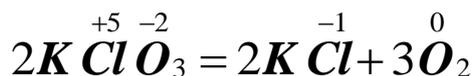
### Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы.

*Реакции межмолекулярного окисления-восстановления* – реакции, в которых окислитель и восстановитель – разные вещества:



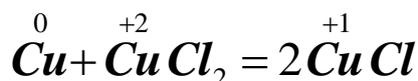
*Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления* – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя находятся в одной молекуле:



*Реакции диспропорционирования* – реакции, в которых атомы одного и того же элемента, находясь в одной молекуле, участвуют в процессах окисления и восстановления:



*Реакции конпропорционирования\** – реакции, в которых атомы элемента, находясь в молекулах разных веществ, участвуют в процессах окисления и восстановления:



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 9.1

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Укажите степень окисления атома азота в молекулах: а) N <sub>2</sub> O б) HNO <sub>2</sub> в) NH <sub>3</sub> г) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____
2. Укажите степень окисления атома серы в ионах: а) SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> б) S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> в) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> г) HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____
3. В химической реакции, протекающей в водном растворе KMnO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → → MnSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, окислителем является ...	а) Na <sub>2</sub> S б) H <sub>2</sub> O в) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> г) KMnO <sub>4</sub>
4. В химической реакции, протекающей в водном растворе K <sub>2</sub> S + NaClO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → S + + NaCl + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, восстановителем является ...	а) K <sub>2</sub> S б) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в) NaClO <sub>3</sub> г) H <sub>2</sub> O

\* Используются также термины «сопропорционирование», «контрдиспропорционирование» и «компропорционирование».

5.	При взаимодействии $3C + 4HNO_3 \rightarrow 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$ , процесс окисления происходит с ...	а) С б) $HNO_3$ в) $CO_2$ г) $NO$
6.	При взаимодействии $4HClO_3 + 3H_2S \rightarrow 3H_2SO_4 + 4HCl$ , процесс восстановления проис- ходит с...	а) $HClO_3$ б) $H_2S$ в) $HCl$ г) $H_2SO_4$

## 9.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При протекании окислительно-восстановительных реакций всегда соблюдается правило:

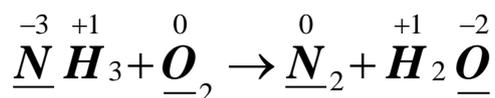
*Число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов должно совпадать, так как в целом химическая система – электронейтральна.*

Трудности, нередко возникающие при расстановке коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, связаны со сложной стехиометрией этих процессов и необходимостью учёта в первую очередь числа электронов, переходящих от восстановителя к окислителю. Для нахождения стехиометрических коэффициентов существует два основных способа: *метод электронного баланса* и *метод полуреакций*.

**Метод электронного баланса** заключается в нахождении баланса отданных и принятых электронов, с учётом изменения степеней окисления участников реакции. Это достаточно универсальный способ составления окислительно-восстановительных реакций и может быть применён к любым взаимодействиям. К недостаткам можно отнести трудности, возникающие при расчёте степеней окисления атомов в веществах сложного молекулярного строения, в частности, органических веществах.

*Порядок действий при составлении уравнений реакций методом электронного баланса:*

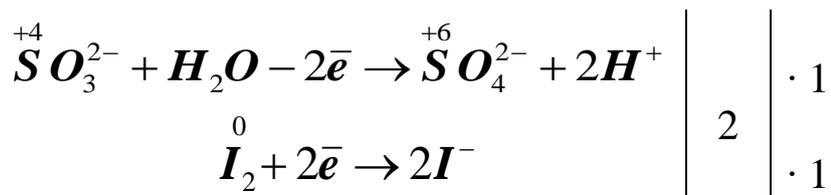
1. Составить схему реакции и расставить степени окисления атомов в молекулах исходных веществ и продуктах реакции. Выделить атомы, меняющие степени окисления:



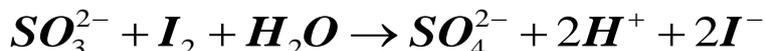
В данном случае степени окисления меняются у атомов азота и кислорода.

2. Для каждого такого элемента составить полуреакции окисления и восстановления и определить добавочные множители для уравнивания количества отданных и принятых электронов:

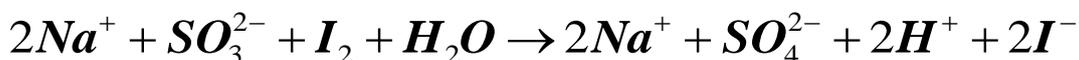




3. Сложить левые и правые части уравнений с учётом добавочных коэффициентов-множителей:



4. Добавить в левую и правую части уравнения ионы, не принимавшие участие в окислительно-восстановительных процессах (в данном случае катионы натрия), объединяя формулы ионов в формулы молекул записать молекулярное уравнение реакции:



### 9.3 Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Понятия «окислитель» и «восстановитель» характеризуют роли участников процессов окисления и восстановления и применимы к конкретной реакции. При взаимодействии участников данного процесса с другими веществами эти роли могут меняться. Иными словами, сила окислителя или восстановителя – величина относительная, она зависит от природы реагирующих веществ. Кроме того, окислительно-восстановительные реакции в действительности являются обратимыми. Поэтому на смещение равновесия влияют температура и концентрация участников процесса (в том числе рН среды).

Математическим выражением этой закономерности является *уравнение Нернста*, в котором количественной характеристикой окислительной активности вещества является величина *окислительно-восстановительного потенциала E* (или *редокс-потенциала*):

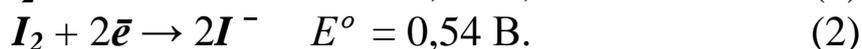
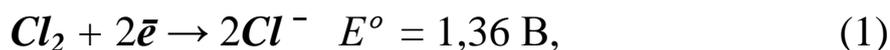
$$E_{\text{Ox/Red}} = E^\circ_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где  $E^\circ$  – стандартный редокс-потенциал пары  $Ox/Red$ ,  $n$  – число электронов, принимаемых окисленной формой вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $F$  – постоянная Фарадея, составляющая 96 500 Кл/моль;  $[Ox]$  и  $[Red]$  – равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

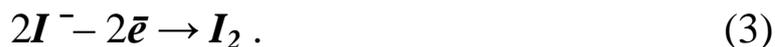
**Стандартный редокс-потенциал представляет собой окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в стандартных условиях, т. е. при температуре 25 °С и  $[Ox] = [Red] = 1$  моль/л, относительно водородного электрода.** Величина  $E^\circ$  определяется только природой окисленной и восстановленной форм является табличной величиной. Чем положительнее  $E^\circ$ , тем сильнее выражены свойства окислителя и слабее свойства восстановителя у данного вещества.

**Окислительно-восстановительные реакции самопроизвольно протекают в направлении образования более слабых окислителя и восстановителя.**

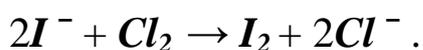
Сравнивая табличные значения стандартных редокс-потенциалов для данных окислительно-восстановительных пар можно сделать вывод о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции. В качестве примера рассмотрим две полуреакции:



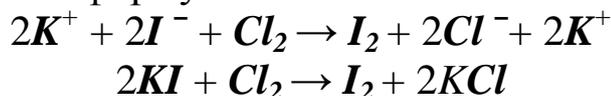
Стандартный редокс-потенциал первой реакции выше, значит  $Cl_2$  обладает более выраженными свойствами окислителя, чем  $I_2$ . Поэтому в данном взаимодействии молекулярный хлор восстанавливается, а с иодид-ионами происходит окисление. Запишем вторую полуреакцию, меняя её левую и правую части местами:



Поскольку количество отданных и принятых электронов в 1 и 2 полуреакциях совпадает, можно записать сокращённое ионно-молекулярное уравнение. Для этого складываем правые и левые части полуреакций 1 и 3:



Для написания молекулярного уравнения в левую и правую части необходимо добавить катионы, образующие с анионами растворимые соединения (например, катионы калия), и объединить формулы ионов в формулы солей:



Таким образом, используя табличные данные можно составлять уравнения возможных окислительно-восстановительных реакций.

### **Значение окислительно-восстановительных реакций**

Окислительно-восстановительные процессы являются одними из самых распространённых реакций в природе и имеют огромное значение в технологических процессах.

В живых организмах окислительно-восстановительные реакции являются источником энергии, потребляемой в процессе жизнедеятельности, лежат в основе таких физиологических процессов как дыхание, питание, размножение, развитие и регенерация клеток и т.д.

Горение и сжигание топлива в топках паровых котлов и двигателях внутреннего сгорания, электролитическое осаждение металлов, процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах, включают реакции окисления-восстановления. Получение элементных веществ и ценных химических продуктов – все эти промышленные технологии основаны на окислительно-восстановительных реакциях.



## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 9.2-9.3

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Коэффициент перед молекулой окислителя в уравнении реакции: $\text{HNO}_3 + \text{P} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NO}$ ...	а) 3 б) 2 в) 5 г) 10
2.	Коэффициент перед молекулой восстановителя в уравнении реакции: $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ...	а) 30 б) 8 в) 9 г) 3
3.	В стандартных условиях свойства окислителя сильнее всего выражены у вещества ...	а) $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,48\text{В}$ б) $\text{KMnO}_4$ , $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}$ в) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) = 0,15\text{В}$ г) $\text{HNO}_3$ , $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+) = 0,87\text{В}$
4.	В стандартных условиях свойства восстановителя сильнее всего выражены у вещества ...	а) $\text{H}_2$ , $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0\text{В}$ б) $\text{Zn}$ , $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{В}$ в) $\text{NH}_3$ , $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3) = 0,06\text{В}$ г) $\text{C}_{\text{графит}}$ , $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}) = 0,21\text{В}$
5.	Выберите верную схему реакции, если взаимодействие происходит между веществами, участвующими в полуреакциях с известными стандартными редокс-потенциалами: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В}$ , $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}$	а) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}$ б) $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ в) $\text{Fe} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ г) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}$

## 9.4 Электрохимические процессы

Способность металлов вытеснять друг друга из растворов была известна ещё алхимикам, которые называли этот процесс «трансмутацией» и рассматривали как волшебное превращение одного металла в другой. Только в XVII веке благодаря работам

Р. Бойля на реакцию осаждения металлов из растворов солей взглянули с позиций атомно-молекулярной теории. Однако связь химических явлений с электрическими удалось установить лишь в конце XVIII века, а теоретическое обоснование и современную трактовку причин электрохимических превращений в XIX веке.

Особенностью электрохимических превращений является перенос электронов от восстановленной формы вещества к окисленной при наличии токопроводящих фаз (металлов или растворов электролитов), которые обеспечивают возможность протекания электрического тока в системе. По сути, электрохимические реакции являются частным случаем окислительно-восстановительных превращений. Электрохимические реакции можно разделить на две группы:

1) *процессы, вызывающие протекание электрического тока в системе*. Такие реакции протекают самопроизвольно и широко используются на практике в устройствах, называемых *химическими источниками тока* (гальванические элементы, аккумуляторы).

2) *химические процессы, вызванные протеканием тока*. Данная группа реакций возможна только при прохождении электрического тока через систему. Совокупность процессов, сопровождающих это явление, называется *электролизом*. Эти реакции на практике используют, например, при получении металлических покрытий.

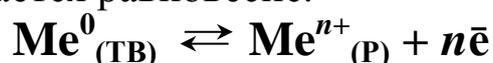
#### **9.4.1 Электрохимический ряд напряжений металлов. Гальванический элемент**

Заслуга всестороннего и подробного изучения электрохимической активности металлов принадлежит русскому учёному Николаю Николаевичу Бекетову, который в 1860-1865 г.г. опубликовал ряд работ, посвящённых активности металлов. Наиболее важным результатом его исследований стал так называемый *«Вытеснительный ряд металлов»*, в котором металлы расположены по мере уменьшения их восстановительной активности и увеличения окислительной способности.

Немецкому физикохимику Вальтеру Нернсту удалось теоретически обосновать ряд активности металлов. Благодаря его работам появилась точная количественная величина, характеризую-

ющая способность каждого металла переходить в раствор в виде иона, а также восстанавливаться из ионов до металла на электроде. Такой величиной является стандартный электродный потенциал металла, а соответствующий ряд металлов, выстроенных в порядке увеличения электродных потенциалов, называется «*Электрохимический ряд напряжений металлов*».

Механизм формирования электродного потенциала можно объяснить так: при погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого металла, между твёрдой и жидкой фазами устанавливается равновесие:



Фаза металла при протекании прямой реакции заряжается отрицательно, а приэлектродный слой раствора обогащается положительно заряженными ионами. На границе «металл – раствор» возникает двойной электрический слой. Величина, возникающего на межфазной границе равновесного электродного потенциала ( $E$ ), будет зависеть от температуры, природы металла и концентрации его катионов в растворе в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $T$  – температура, °К;  $[\text{Me}^{n+}]$  – равновесная концентрация катионов металла в растворе, моль/л;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – постоянная Фарадея. Величина стандартного электродного потенциала –  $E^{\circ}(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  характеризует природную окислительно-восстановительную активность металла. Часто используют выражение уравнения Нернста, для комнатной температуры 25°C, с учётом значения констант и десятичным логарифмом концентрации:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

Измерить абсолютное значение электродного потенциала одного отдельно взятого электрода невозможно. Это можно сделать, если соединить данный электрод с другим, потенциал которого известен. Такая электродная пара образует *гальванический*

*элемент. В соответствии с международным соглашением величины стандартных электродных потенциалов отсчитывают относительно потенциала стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю при всех температурах.*

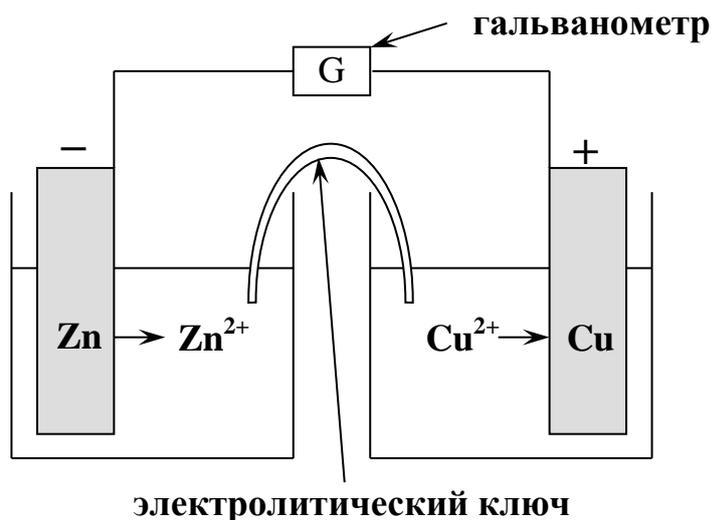
*Металлы, расположенные в порядке увеличения величины их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов.*

Табличная форма представления этого ряда предполагает указание значения  $E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$  в вольтах (см. приложение). Положение металла в электрохимическом ряду напряжений позволяет делать выводы о его электрохимической активности:

- чем выше расположен металл в ряду, тем больше его восстановительная активность по отношению к другим металлам, расположенным ниже;
- металлы, стоящие в ряду до водорода могут вытеснять его из кислот; наиболее активные металлы, стоящие в ряду напряжений до магния реагируют с водой, вытесняя из неё водород;
- каждый металл электрохимического ряда вытесняет следующие за ним металлы из растворов их солей.

Впервые возникновение электрического тока при контакте разных металлов в жидкой среде было открыто итальянским физиологом Луиджи Гальвани в 1786 году, а первый гальванический элемент, как химический источник тока, был продемонстрирован в 1800 году физиком и химиком Алессандро Вольты.

Разберём принцип работы гальванического элемента на примере элемента Даниэля-Якоби, в котором цинковый и медный электроды опущены в растворы их солей, как показано на рисунке 9.1.



**Рисунок 9.1** Схема гальванического элемента

В соответствии с уравнением Нернста для 25°C и с учётом величины стандартных потенциалов электродов, для растворов солей с концентрацией катионов 1 моль/л, значения равновесных электродных потенциалов цинкового и медного электродов соответственно равны:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = -0,76 \text{ В}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = 0,34 \text{ В}$$

Таким образом, цинковый электрод будет заряжен отрицательно, а медный – положительно. Если замкнуть цепь, то в ней появится электрический ток, величину которого можно измерить с помощью гальванометра (рис. 9.1). Замыкание цепи производят посредством электролитического ключа, представляющего собой U-образную трубку, заполненную электропроводящим гелем (например, агар-агаром). При этом электроны в цепи будут перемещаться от цинкового электрода к медному, а на электродах начнётся протекание окислительно-восстановительных реакций:

- на цинковом электроде – окисление:  $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ,
- на медном электроде – восстановление:  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ .

В электрохимии принята следующая классификация электродов:

1. электрод, на котором происходит процесс восстановления, называют **катодом** (медный электрод на рис.9.1);
2. электрод, на котором происходит процесс окисления называют **анодом** (цинковый электрод на рис.9.1).

Алгебраическая разность равновесных электродных потенциалов гальванического элемента называется **электродвижущей силой** (ЭДС). Вычисление ЭДС проводят по формуле:

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A ,$$

где  $E_K$  – электродный потенциал катода,  $E_A$  – электродный потенциал анода. Для гальванического элемента, представленного на рис.9.1:

$$\text{ЭДС} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Описанный в данном примере принцип работы гальванического элемента реализуется в электрических батареях и аккумуляторах.

Таким образом, гальванические элементы служат химическими источниками тока, возникающего в результате протекания электрохимических реакций.

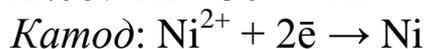
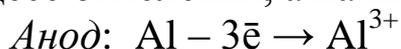
**Решим задачу:** *Электродами гальванического элемента служат металлические пластины из алюминия и никеля, погруженные соответственно в 0,01М раствор сульфата алюминия и в 0,1М раствор сульфата никеля. Запишите кратко цепь гальванического элемента, укажите катод и анод, составьте уравнения электрохимических процессов протекающих на электродах, вычислите ЭДС данного элемента.*

Рассчитаем значения электродных потенциалов алюминия и никеля:

$$E_{Al^{3+}/Al} = -1,66 + \frac{0,059}{3} \lg 0,01 = -1,66 - 0,039 = -1,70 \text{ В}$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,25 - 0,030 = -0,28 \text{ В}$$

Полученные значения указывают на то, что на более отрицательно заряженном алюминиевом электроде будет происходить процесс окисления, а на никелевом электроде – восстановления:



При записи схемы гальванического элемента, границы раздела проводников 1-го и 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела проводников 2-го рода двумя вертикальными чертами. Внешнюю цепь не обозначают. Запись схемы начинают с анода и заканчивают катодом:



Вычислим ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A = -0,28 - (-1,70) = 1,42 \text{ В.}$$

### 9.4.2 Электролиз. Законы Фарадея

Открытие явления и законов электролиза в 1834г. принадлежит англичанину Майклу Фарадею. Эти законы легли в основу нового научного направления – электрохимии.

Под *электролизом* понимают совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного тока через систему, состоящую из двух электродов, погружённых в расплав или раствор электролита.

Перенос тока в растворах электролитов осуществляется ионами, образующимися в результате диссоциации молекул электролита. Движение ионов, при прохождении электрического тока через раствор, показано на рисунке 9.2. Катионы движутся к отрицательно заряженному катоду, анионы – к положительно заряженному аноду. У поверхности электродов происходит разряд ионов, приводящий к протеканию окислительно-восстановительных процессов. На катоде катионы восстанавливаются, а на аноде – окисляются.

Протекание катодных и анодных процессов подчиняется объединённому закону Фарадея: *масса вещества ( $m$ ), выделившегося на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества ( $Q$ ), прошедшему через раствор, а также электрохимическому эквиваленту вещества ( $M_{\text{ЭХ}}$ ).*

$$m = Q \cdot \frac{M_{\text{Э}}}{F} = Q \cdot M_{\text{ЭХ}},$$

где  $M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) вещества (г/моль), для нахождения которой необходимо молярную массу разделить на число электронов, принимающих участие в

электродном процессе;  $F$  – число Фарадея. Количество электричества можно найти зная силу тока в цепи ( $I, A$ ) и время электролиза ( $\tau, c$ ):

$$m = I \cdot \tau \cdot M_{\text{ЭХ}},$$

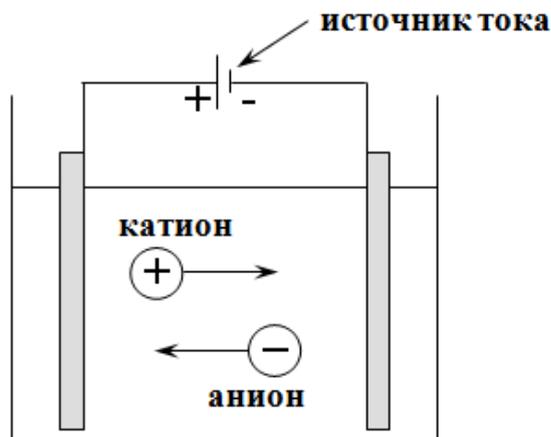
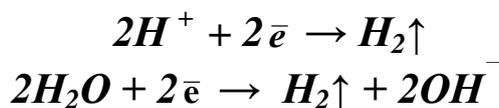
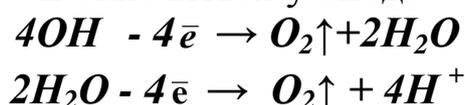


Рисунок 9.2 Схема электролиза

При электролизе водных растворов в электродных процессах могут принимать участие катионы водорода, гидроксид-анионы и молекулы воды, которые способны восстанавливаться у катода:



и окисляться у анода:



В результате на поверхности электродов возникает конкуренция для одинаково заряженных ионов. У катода в первую очередь будут восстанавливаться катионы, обладающие бóльшей окислительной активностью.

По способности к восстановлению катионы металлов можно разбить на три группы:

1. Катионы металлов, располагающихся в электрохимическом ряду напряжений после водорода. При электролизе солей этих катионов на катоде восстанавливаются катионы металла. Восстановление катионов водорода и молекул воды практически не происходит.

2. Катионы металлов, располагающихся в электрохимическом ряду напряжений от марганца до водорода. При электроли-

зе на катоде восстанавливаются не только катионы металлов, но и молекулы воды или ионы водорода.

3. *Катионы металлов, располагающихся в электрохимическом ряду напряжений до марганца.* У этих катионов настолько слабо выражены окислительные свойства, что при электролизе они на катоде не восстанавливаются. В этом случае на катоде восстанавливаются молекулы воды или ионы водорода (в зависимости от pH среды).

Процессы окисления анионов на аноде также протекают в зависимости от их восстановительной активности. Условно анионы можно разделить на две группы:

1. *Анионы бескислородных кислот* (за исключением иона  $F^-$ ), такие, как  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ . При электролизе водных растворов кислот ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ) и их солей на аноде окисляются кислотные остатки с образованием простых веществ ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $S$ ).

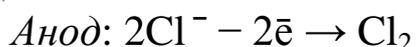
2. *Анионы кислородсодержащих кислот* ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и т.д.) и фторид-анион ( $F^-$ ). При электролизе водных растворов кислот ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HF$ ) и их солей на аноде окисляются молекулы воды или ионы гидроксила (в зависимости от pH среды).

Таким образом, характер процессов, протекающих на электродах при электролизе, зависит от катионного и анионного состава водных растворов. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов при электролизе будет определяться силой тока, проходящего через раствор.

**Решим задачу:** *Электролизу подвергается водный раствор хлорида цинка. Запишите электродные процессы и вычислите массу металла, восстановившегося на катоде, если при инертном аноде сила тока составляет 10 А, время электролиза 20 мин., выход цинка по току 92%.*

При диссоциации хлорида цинка в водном растворе образуются ионы:  $ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$ .

Электролиз раствора приводит к протеканию электродных процессов:



Вычислим массу цинка, выделяющуюся на катоде в соответствии с законом Фарадея, выразив время электролиза в секундах и рассчитав электрохимический эквивалент цинка:

$$m_{\text{ТЕОР.}} = I \cdot \tau \cdot M_{\text{ЭХ}} = 10 \cdot 20 \cdot 60 \cdot \frac{65}{2 \cdot 96500} = 4,04(\text{г})$$

Зная выход по току ( $\eta$ ) вычислим массу цинка, выделившуюся на электроде:

$$m = \frac{\eta}{100} \cdot m_{\text{ТЕОР.}} = \frac{92}{100} \cdot 4,04 = 3,72(\text{г})$$

### Значение электрохимических процессов

*Первичные гальванические элементы* используют для прямого преобразования химической энергии в электрическую. При этом реагенты, входящие в состав устройства, расходуются в процессе работы. Примером служат солевые элементы Лекланше, в которых цинковый электрод является анодом, а в роли катода выступает электрод, выполненный из смеси диоксида марганца с графитом. Электролитом является паста из раствора хлорида аммония с добавкой муки или крахмала в качестве загустителя. Большой ёмкостью и более устойчивой работой при низких температурах обладают щелочные марганцево-цинковые элементы, в которых электролит готовят на основе гидроксида калия. Солевые и щелочные элементы широко применяются для питания радиоаппаратуры и различных электронных устройств.

*Вторичные источники тока* (аккумуляторы) отличаются возможностью регенерации реагентов при перезарядке. Одним из наиболее распространенных аккумуляторов является свинцовый. Электролитом в нём является 25-30% раствор серной кислоты. Electroдами аккумулятора являются свинцовые решетки, заполненные оксидом свинца, который при взаимодействии с электролитом превращается в  $\text{PbSO}_4$ . При перезарядке частично растворившиеся во время работы электроды восстанавливаются.

Наибольшее применение получили никель-кадмиевые щелочные аккумуляторы. В различных электронных устройствах в основном применяются литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы.

*Электрохимические генераторы* или *топливные элементы* отличаются от других источников тока тем, что в процессе их работы электроды не расходуются. Реагенты непрерывно и раздельно подаются к электродам, на которых происходит превращение химической энергии в электрическую. В отличие от аккумуляторов, топливные элементы не требуют периодической регенерации. В кислородно-водородном топливном элементе со щелочным электролитом восстановителем является водород, метанол или метан в жидком или газообразном состоянии, а окислителем – кислород. Энергия окислительно-восстановительной реакции, протекающей у инертных электродов в топливном элементе превращается в электрическую. Такие энергоустановки применяются на промышленных производствах, космических кораблях.

В XIX-XX веках электролиз стал важнейшим промышленным способом получения целевых продуктов. С помощью электролиза из руд извлекаются большинство цветных металлов (Al, Cu, Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, Co, Cd, Zn). После перевода соединений металла в растворённое состояние, электролиз очищенного раствора приводит к выделению металла на катоде, такой процесс называют *электроэкстракцией*. Для получения чистых металлов применяют *электрорафинирование* – анодное растворение загрязнённых металлов и последующее их катодное осаждение. Получение металлических покрытий в процессе электролиза широко используют как способ коррозионной защиты изделий и с эстетической целью. Такой процесс называют *гальванотехникой*. Используют электролиз также для получения водорода, гидроксида натрия, хлора, пероксида водорода и других веществ, способных выделяться на электродах при электролизе.



## ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 9.4

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Назовите металл вытесняющий никель из раствора его соли ...	а) Cu б) Pb в) Zn г) Ag
2. В гальваническом элементе $Al   Al^{3+}    Pb^{2+}   Pb$ на катоде протекает реакция...	а) $Pb - 2\bar{e} \rightarrow Pb^{2+}$ б) $Al^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow Al$ в) $Pb^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Pb$ г) $Al - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+}$
3. ЭДС гальванического элемента $Al   Al^{3+}    Pb^{2+}   Pb$ при концентрациях солей 1 моль/л и стандартных электродных потенциалах: $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,66\text{ В}$ $E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0,13\text{ В}$ равна ...	а) -1,79 В б) -1,53 В в) 1,79 В г) 1,53 В
4. При электролизе водного раствора NaCl в нейтральной среде на катоде происходит процесс ...	а) $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na$ б) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ в) $Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$ г) $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$
5. При электролизе водного раствора $CuSO_4$ в нейтральной среде на аноде происходит процесс ...	а) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$ б) $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$ в) $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ г) $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$

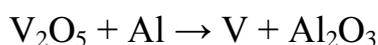


## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 9

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Сформулируйте понятия степени окисления, окислителя и восстановителя, процессов окисления и восстановления.

2. Укажите степени окисления атомов в веществах: He,  $H_2SO_3$ ,  $KClO$ ,  $NH_4NO_3$ , CO, Fe,  $Na_2CO_3$ ,  $Fe(OH)_3$ .

3. Расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций методом электронного баланса и методом полуреакций:



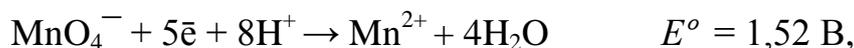
4. Что характеризует величина редокс-потенциала окислительно-восстановительной пары? Приведите выражение уравнения Нернста.

5. Пользуясь данными таблицы «Стандартные редокс-потенциалы», сравните окислительную активность перманганат-ионов в различной среде, галогенов и восстановительную активность металлов, приведённых в этой таблице. Назовите наиболее сильные и слабые окислители и восстановители.

**Стандартные редокс-потенциалы при 25°C**

Вещества	Полуреакция	$E^\circ$ , В
Галогены	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
Ионы $MnO_4^-$	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,52
	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0,57
	$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ (в щелочной среде)	0,54
Металлы	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,50
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,14
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87
	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,92
	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,04

6. Составьте сокращённое ионно-молекулярное уравнение реакции, если известны величины стандартных редокс-потенциалов для полуреакций:



7. Что собой представляет электрохимический ряд напряжений металлов? Назовите основные закономерности изменения электрохимических свойств металлов в этом ряду.

8. Какое устройство называют гальваническим элементом? Объясните механизм возникновения тока в элементе Даниэля-Якоби.

9. Какой электрод называют катодом, а какой – анодом? Как вычислить ЭДС гальванического элемента?

10. Электродами гальванического элемента служат металлические пластины из магния и никеля, погруженные соответственно в 0,1М раство-

ры хлорида магния и хлорида никеля. Запишите кратко цепь гальванического элемента, укажите катод и анод, составьте уравнения электрохимических процессов протекающих на электродах, вычислите э.д.с. данного элемента.

11. Что такое электролиз? Сформулируйте объединённый закон Фарадея.

12. Какие реакции протекают на: а) катоде при восстановлении разных групп катионов, б) на аноде при окислении различных анионов?

13. Электролизу подвергается водный раствор сульфата меди. Запишите электродные процессы и вычислите массу металла, восстановившегося на катоде, если при инертном аноде сила тока составляет 20А, время электролиза 30 мин., выход олова по току 100%.

14. Назовите области применения электрохимических процессов.

## Приложения

Таблица 1. Атомные массы элементов

Символ и название элемента		$A_r$	Символ и название элемента		$A_r$	Символ и название элемента		$A_r$
Ac	актиний	227,1	Dy	диспрозий	162,5	Md	менделевий	258,1
Ag	серебро	107,9	Er	эрбий	167,3	Mg	магний	24,30
Al	алюминий	26,98	Es	эйнштейний	252,1	Mn	марганец	54,94
Am	америций	243,1	Eu	европий	152,0	Mo	молибден	95,94
Ar	аргон	39,95	F	фтор	19,00	N	азот	14,01
As	мышьяк	74,92	Fe	железо	55,85	Na	натрий	22,99
At	астат	210,0	Fm	фермий	257,1	Nb	ниобий	92,91
Au	золото	197,0	Fr	франций	223,0	Nd	неодим	144,2
B	бор	10,81	Ga	галлий	69,72	Ne	неон	20,18
Ba	барий	137,3	Gd	гадолиний	157,2	Ni	никель	58,69
Be	бериллий	9,012	Ge	германий	72,59	No	нобелий	259,1
Bi	висмут	209,0	H	водород	1,008	Np	нептуний	237,0
Bk	берклий	247,1	He	гелий	4,003	O	кислород	16,00
Br	бром	79,90	Hf	гафний	178,5	Os	осмий	190,2
C	углерод	12,01	Hg	ртуть	200,6	P	фосфор	30,97
Ca	кальций	40,08	Ho	гольмий	164,9	Pa	протактиний	231,0
Cd	кадмий	112,4	I	иод	126,9	Pb	свинец	207,2
Ce	церий	140,1	In	индий	114,8	Pd	палладий	106,4
Cf	калифорний	251,1	Ir	иридий	192,2	Pm	прометий	144,9
Cl	хлор	35,45	K	калий	39,10	Po	полоний	209,0
Cm	кюрий	247,1	Kr	криптон	83,80	Pr	празеодим	140,9
Co	кобальт	58,93	La	лантан	138,9	Pt	платина	195,1
Cr	хром	52,00	Li	литий	6,941	Pu	плутоний	244,1
Cs	цезий	132,9	Lr	лоуренсий	260,1	Ra	радий	226,0

Символ и название элемента			Символ и название элемента			Символ и название элемента		
		$A_r$			$A_r$			$A_r$
Cu	медь	63,55	Lu	лютеций	175,0	Rb	рубидий	85,47
Re	рений	186,2	Sm	самарий	150,3	Tl	таллий	204,4
Rh	родий	102,9	Sn	олово	118,7	Tm	тулий	168,9
Rn	радон	222,0	Sr	стронций	87,62	U	уран	238,0
Ru	рутений	101,1	Ta	тантал	180,9	W	вольфрам	183,8
S	сера	32,07	Tb	тербий	158,9	Xe	ксенон	131,3
Sb	сурьма	121,8	Tc	технеций	97,91	Y	иттрий	88,91
Sc	скандий	44,96	Te	теллур	127,6	Yb	иттербий	173,0
Se	селен	78,96	Th	торий	232,0	Zn	цинк	65,39
Si	кремний	28,09	Ti	титан	47,88	Zr	цирконий	91,22

Таблица 2.

### Электроотрицательность элементов по Полингу

<b>H</b> 2,20									
<b>Li</b> 0,98	<b>Be</b> 1,57	<b>B</b> 2,04	<b>C</b> 2,55	<b>N</b> 3,04	<b>O</b> 3,44	<b>F</b> 3,98			
<b>Na</b> 0,93	<b>Mg</b> 1,31	<b>Al</b> 1,61	<b>Si</b> 1,90	<b>P</b> 2,19	<b>S</b> 2,58	<b>Cl</b> 3,16			
<b>K</b> 0,82	<b>Ca</b> 1,00	<b>Sc</b> 1,36	<b>Ti</b> 1,54	<b>V</b> 1,63	<b>Cr</b> 1,66	<b>Mn</b> 1,55	<b>Fe</b> 1,83	<b>Co</b> 1,88	<b>Ni</b> 1,91
<b>Cu</b> 2,00	<b>Zn</b> 1,65	<b>Ga</b> 1,81	<b>Ge</b> 2,01	<b>As</b> 2,18	<b>Se</b> 2,55	<b>Br</b> 2,96			
<b>Rb</b> 0,82	<b>Sr</b> 0,95	<b>Y</b> 1,22	<b>Zr</b> 1,33	<b>Nb</b> 1,60	<b>Mo</b> 2,16	<b>Tc</b> 1,90	<b>Ru</b> 2,20	<b>Rh</b> 2,28	<b>Pd</b> 2,20
<b>Ag</b> 1,93	<b>Cd</b> 1,69	<b>In</b> 1,78	<b>Sn</b> 1,80	<b>Sb</b> 2,05	<b>Te</b> 2,10	<b>I</b> 2,66			
<b>Cs</b> 0,79	<b>Ba</b> 0,89	<b>La</b> 1,10	<b>Hf</b> 1,30	<b>Ta</b> 1,50	<b>W</b> 2,36	<b>Re</b> 1,90	<b>Os</b> 2,20	<b>Ir</b> 2,20	<b>Pt</b> 2,28
<b>Au</b> 2,54	<b>Hg</b> 2,00	<b>Tl</b> 2,04	<b>Pb</b> 2,33	<b>Bi</b> 2,02	<b>Po</b> 2,00	<b>At</b> 2,20			
<b>Fr</b> 0,70	<b>Ra</b> 0,90	<b>Ac</b> 1,10	<b>Rf</b> --	<b>Db</b> --	<b>Sg</b> --	<b>Bh</b> --	<b>Hs</b> --	<b>Mt</b> --	<b>Ds</b> --

Таблица 3. Растворимость кислот, оснований и солей в воде при 20°C

	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H
F <sup>-</sup>		P	M	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	-	-	H	P	P
Cl <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	H	M	-
S <sup>2-</sup>		P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	-	-	-	H	-	-	-	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	H	M	H	-	-	H	-	H	H	-	M	H	H	H	-	-	-
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		P	-	P	P	P	P	P	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	M	M	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	-	H	P	P
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	-	-	P	M	-	-	-	M	-	-	-	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		P	H	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		P	-	P	P	H	H	M	H	-	-	H	-	-	-	H	-	-	-	-	M	H	-
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	-	P	P	P	P	-	-	-	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		P	P	P	P	H	H	H	H	-	-	H	-	H	H	H	H	H	H	-	H	-	H
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	P	-	-	-	-	-	-	-	-	P	-	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		P	P	P	P	P	P	P	P	-	-	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		H	H	P	P	-	H	H	H	-	-	H	-	-	-	H	H	-	-	H	-	-	-

**P** – растворяется (более 1г в 100г воды), **M** – мало растворяется (от 0,1 до 1г в 100г воды),  
**H** – не растворяется (менее 1г в 100г воды), (-) – разлагается в воде или не существует

Таблица 4.

**Константы диссоциации слабых электролитов  
(при 25°C, в скобках указана степень диссоциации)**

Слабые кислоты		Слабые основания	
Формула	$K_D$	Формула	$K_D$
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,1 · 10 <sup>-3</sup> (I)	Mg(OH) <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>-3</sup> (II)
	6,2 · 10 <sup>-8</sup> (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>	1,3 · 10 <sup>-4</sup> (II)
	5,0 · 10 <sup>-10</sup> (III)	Fe(OH) <sub>3</sub> *	1,4 · 10 <sup>-12</sup> (III)
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,8 · 10 <sup>-10</sup> (I)	Pb(OH) <sub>2</sub> *	9,6 · 10 <sup>-4</sup> (II)
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,2 · 10 <sup>-10</sup> (I)	NH <sub>4</sub> OH	1,76 · 10 <sup>-5</sup>
	1,6 · 10 <sup>-12</sup> (II)	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,5 · 10 <sup>-5</sup> (II)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,3 · 10 <sup>-2</sup> (II)	Zn(OH) <sub>2</sub> *	4,0 · 10 <sup>-5</sup> (II)
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,5 · 10 <sup>-2</sup> (I)	Cu(OH) <sub>2</sub>	3,4 · 10 <sup>-7</sup> (II)
	1,0 · 10 <sup>-7</sup> (II)	Cr(OH) <sub>3</sub> *	1,0 · 10 <sup>-10</sup> (III)
H <sub>2</sub> S	9,5 · 10 <sup>-8</sup> (I)	* Гидроксиды амфотерного характера	
	1,0 · 10 <sup>-14</sup> (II)		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,3 · 10 <sup>-7</sup> (I)		
	4,7 · 10 <sup>-11</sup> (II)		
HNO <sub>2</sub>	4,3 · 10 <sup>-4</sup>		
HClO	3,9 · 10 <sup>-8</sup>		
HClO <sub>2</sub>	1,1 · 10 <sup>-2</sup>		
HF	6,6 · 10 <sup>-4</sup>		
HCN	5,0 · 10 <sup>-10</sup>		
CH <sub>3</sub> COOH	1,75 · 10 <sup>-5</sup>		
HCOOH	1,77 · 10 <sup>-4</sup>		

Таблица 5.

## Электродный ряд напряжений металлов

Реакционная способность металла	Электрод	Электродная реакция	$E^0, В$
Реагируют с водой	$Li^+/Li$	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,04
	$Cs^+/Cs$	$Cs^+ + e^- \rightarrow Cs$	-3,026
	$Rb^+/Rb$	$Rb^+ + e^- \rightarrow Rb$	-2,98
	$K^+/K$	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,92
	$Ba^{2+}/Ba$	$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2,905
	$Fr^+/Fr$	$Fr^+ + e^- \rightarrow Fr$	-2,92
	$Sr^{2+}/Sr$	$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2,899
	$Ca^{2+}/Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,87
Реагируют с кислотами	$Na^+/Na$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
	$Mg^{2+}/Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,36
	$Be^{2+}/Be$	$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1,847
	$Al^{3+}/Al$	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66
	$Ti^{2+}/Ti$	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1,63
	$Mn^{2+}/Mn$	$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18
	$Cr^{2+}/Cr$	$Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0,852
	$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76
	$Cr^{3+}/Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0,74
	$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44
	$Cd^{2+}/Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,40
	$Co^{2+}/Co$	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,28
	$Ni^{2+}/Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,25
	$Sn^{2+}/Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$Pb^{2+}/Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13	
$Fe^{3+}/Fe$	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$	-0,04	
	$2H^+/H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
Низкая реакционная активность	$Cu^{2+}/Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
	$Cu^+/Cu$	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
	$Ag^+/Ag$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
	$Hg^{2+}/Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,85
	$Pt^{2+}/Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1,28
	$Au^+/Au$	$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,50

## **Использованная литература**

1. Князев Д. А. Неорганическая химия: учеб. для вузов / Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – 3-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591с.
2. Смарыгин С. Н. Неорганическая химия: учебное пособие. Часть I / С. Н. Смарыгин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова. – 2-е изд., испр. – М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева, 2011. – 281с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др.; Под ред. Ершова Ю. А. – 3-е изд., стер. – М.: Высшая шк., 2002. – 560с.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 2001. – 743с.
5. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Я. А. Угай. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2000. – 526 с.
6. Михайлов О.В. Систематика и номенклатура химических веществ / О.В.Михайлов. – М.: Изд. «Книжный Дом Университет», 2008. – 308 с.

### **Базы данных и интернет-источники информации**

7. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia>
8. <http://ru.wikipedia.org/wiki>
9. <http://www.powerinfo.ru/potentials.php>

# Содержание

Предисловие .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ .....	2
1.1 Атомно-молекулярная теория строения вещества. Стехиометрические законы химии .....	2
1.2 Основные понятия химии .....	4
2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ .....	12
2.1 Строение атома .....	12
2.2 Периодический закон и периодическая система химических элементов .....	22
2.3 Типы химических связей .....	30
2.3.1 Ионная связь .....	31
2.3.2 Ковалентная связь .....	32
2.3.3 Металлическая связь .....	36
2.3.4 Межмолекулярные взаимодействия .....	38
3. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ .....	43
3.1 Оксиды .....	44
3.2 Гидроксиды .....	52
3.2.1 Основания .....	52
3.2.2 Кислоты .....	55
3.2.3 Амфотерные гидроксиды или амфолиты .....	62
3.3 Соли .....	66
4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	75
4.1 Энергетические эффекты .....	75
4.2 Скорость химической реакции .....	77
4.2.1 Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов .....	78
4.2.2 Зависимость скорости химической реакции от давления .....	80
4.2.3 Зависимость скорости химической реакции от температуры .....	81
4.2.4 Катализ .....	82
4.3 Химическое равновесие .....	85
5. РАСТВОРЫ .....	93
5.1 Понятие о дисперсных системах .....	93
5.2 Истинные растворы .....	94
5.3 Коллигативные свойства растворов .....	97
5.3.1 Замерзание и кипение растворов .....	97
5.3.2 Осмос .....	99
6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ .....	105

6.1 Теория электролитической диссоциации.....	105
6.2 Сильные и слабые электролиты.....	108
6.3 Ионные реакции .....	111
7. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	114
7.1 Ионное произведение воды.....	114
7.2 Водородный и гидроксильный показатели.....	114
7.3 Буферные системы .....	119
7.4 Гидролиз солей.....	122
8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	128
8.1 Координационная теория строения комплексных соединений.....	128
8.2 Комплексные соединения в водных растворах .....	132
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	137
9.1 Основные понятия.....	137
9.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций .....	142
9.3 Направление протекания окислительно-восстановительных реакций .....	144
9.4 Электрохимические процессы .....	147
9.4.1 Электрохимический ряд напряжений металлов. Гальванический элемент .....	148
9.4.2 Электролиз. Законы Фарадея .....	153
Приложения .....	161
Таблица 1. Атомные массы элементов.....	161
Таблица 2. Электроотрицательность элементов по Полингу .....	162
Таблица 3. Растворимость кислот, оснований и солей.....	162
Таблица 4. Константы диссоциации электролитов.....	163
Таблица 5. Электрохимический ряд напряжений металлов .....	165
Использованная литература и источники информации .....	166
Содержание.....	167

Учебное издание

Перегончая Ольга Владимировна

**ОБЩАЯ ХИМИЯ**  
**Учебное пособие**



Компьютерная верстка О. В. Перегончая  
Издается в авторской редакции

Подписано в печать                      Формат 60×84 1/16  
Бумага кн.-журн. П. л. 9,0. Гарнитура Таймс.  
Тираж      экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»  
Типография ФГБОУ ВПО Воронежский ГАУ. 394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1  
Информационная поддержка: <http://tipograf.vsau.ru>

---

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание  
предоставленного оригинал-макета типография не несет.  
Требования и пожелания излагайте автору данного пособия.