

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации

ФГБОУ ВО

**Воронежский государственный аграрный
университет им. императора Петра I**

Кафедра химии

**КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИИ.
Общая и неорганическая химия**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

по дисциплине: "Химия"

для обучающихся факультета агрономии, агрохимии и экологии по направлениям:

**35.03.03 – агрохимия и агропочвоведение,
35.03.04 – агрономия, 35.03.05 – садоводство,
36.03.02 - зоотехния**

ВОРОНЕЖ

2022

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный аграрный университет им. императора
Петра I»

Рецензенты:

доцент кафедры аналитической химии, кандидат химических наук
Т. В. Елисеева (ВГУ),

зав. кафедрой агрохимии, почвоведения и экологии, доцент, кандидат
сельскохозяйственных наук кафедра,
Е.С.Гасанова (ВГАУ)

Перегончая О.В.

Курс лекций по химии. Общая и неорганическая химия: учебное по-
собие / О.В.Перегончая. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2022.
– 144с.

Настоящее учебное пособие является конспектом лекционного мате-
риала, изучаемого обучающимися факультета агрономии, агрохимии и
экологии в рамках курса «Химия». Пособие подготовлено в соответствии с
Федеральными государственными образовательными стандартами высше-
го образования для направлений подготовки бакалавров: 35.03.03 – агро-
химия и агропочвоведение, 35.03.04 – агрономия, 35.03.05 – садоводство,
36.03.02 – зоотехния.

Материал включает темы, изучаемые в рамках общей и неорганиче-
ской химии, и разбит на девять частей. Для каждого раздела приводятся
тестовые задания и контрольные вопросы, позволяющие в процессе подго-
товки закрепить пройденный материал и самостоятельно оценить уровень
его усвоения. Порядок изложения совпадает с календарными планами изу-
чения дисциплины, что позволяет студентам в течение семестра последо-
вательно и целенаправленно готовиться к занятиям.

Табл. 10. Ил.14. Библиогр.: 9 назв.

Предисловие

Химия является базовой естественнонаучной дисциплиной, входящей в образовательную программу подготовки как специалистов, так и бакалавров. В рамках изучения общей и неорганической химии студенты приобретают знания о теоретических представлениях и концепциях, составляющих фундамент общей химии, а также химии элементов Периодической системы и веществ ими образуемых. Изучение основ химии способствует развитию у студентов абстрактного и логического мышления, а также формированию естественнонаучной картины мира. Полученные знания о веществах, их строении и свойствах, умение анализировать природные явления, определять направление и ход природных и технологических процессов позволяют обучающимся приобрести необходимые в профессиональной деятельности навыки.

Данное учебное пособие разработано в соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами высшего образования, а также на основании примерных основных образовательных программ и предназначено для аудиторной и самостоятельной работы студентов нехимических специальностей и направлений, связанным с подготовкой бакалавров в области **производства, переработки и экспертизы качества сельскохозяйственной продукции**.

Материал учебного пособия разбит на девять частей, каждая из которых соответствует определённой тематике общехимических закономерностей, изучаемых в рамках данного учебного курса. Отдельные главы содержат материал школьной программы, что позволяет студентам с разным уровнем подготовки освоить вузовскую программу. После каждого раздела приводятся контрольные тесты, вопросы и задания, для закрепления знаний и оценки уровня усвоения пройденного материала. Порядок изложения совпадает с календарными планами изучения дисциплины, что позволяет последовательно и целенаправленно готовиться к занятиям в течение семестра.

Все отзывы и замечания по содержанию и структуре данного пособия будут приняты автором с благодарностью.

О. В. Перегончая



1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Предметом изучения химии являются состав, строение, свойства и химические 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 ещё в древнегреческой философии, но окончательно понятия *атома*, *молекулы*, *элемента* и др. сформировались на рубеже XVIII-XIX веков, когда результаты опытов стали в химии основным источником умозаключений.

Атомно-молекулярная теория строения вещества включает следующие основные положения:

- ✓ Мир состоит из неделимых атомов, которые нельзя уничтожить или превратить друг в друга; атомы различных элементов различаются по массе.
- ✓ Атомы могут соединяться друг с другом, образуя молекулы – наименьшие частицы вещества, обладающие его химическими свойствами.
- ✓ Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.

Основные стехиометрические¹ законы

Закон сохранения массы. В 1756-1760 годах переосмыслив и реализовав опыты Роберта Бойля по обжигу металлов в более корректных условиях Михаил Васильевич Ломоносов экспериментально открыл закон сохранения массы веществ. Спустя по-

¹ **Стехиометрия** (от греч. *stoicheion* - основа, элемент и *metred* - измеряю), учение о массовых или объемных соотношениях реагирующих веществ.

чти 20 лет Антуану Лорану Лавуазье удалось, повторив опыты Ломоносова, окончательно сформулировать закон в 1789 г.:

- ✓ Общая масса исходных веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

В начале XX века благодаря работам А. Эйнштейна было доказано, что закон сохранения массы не вполне точен, и он был объединен с законом сохранения энергии. То есть масса вступающих в реакцию веществ расходуется не только на образование продуктов реакции, но и участвует в энергетических превращениях в системе. Подобные превращения изучаются в рамках раздела, который носит название *физическая химия*.

В реальных условиях изменение массы вследствие энергетических эффектов пренебрежимо мало. Поэтому в химии принято считать, что закон сохранения массы строго соблюдается при протекании химических реакций. На основании этого закона в уравнениях реакций проставляют стехиометрические коэффициенты, уравнивающие количество атомов элементов до и после протекания химического превращения.

Закон кратных отношений. Являясь идеологом атомистической теории и основываясь на результатах экспериментов по определению атомных весов элементов, элементного состава веществ Джон Дальтон в 1803г. установил закон кратных отношений:

- ✓ Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одну и ту же массу одного элемента приходится 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 приходится $37,2/62,8 = 0,59$ частей хлора, а во втором $54/46 = 1,18$ частей хлора. Отношение 0,59:1,18 составляет 1:2. Таким образом, если в SnCl_2 на один атом олова приходится два атома хлора, то в SnCl_4 атомов хлора должно быть в два раза больше – четыре. Закон кратных отношений позволяет находить целочисленные соотношения атомов в молекулах.

Закон постоянства состава был сформулирован Жозефом Луи Прустом в 1799-1808 г.г. на основании исследований состава оксидов и солей некоторых металлов:

- ✓ Состав индивидуального химического соединения постоянен и не зависит от способа получения этого соединения.

Точку зрения Пруста поддержал Дальтон, а оппонентом его выводов стал известный французский химик Клод Луи Бертолле, который считал, что состав соединения может меняться в зависимости от взятых соотношений. В те времена победила точка зрения Пруста и Дальтона, подтверждённая более точными измерениями. С тех пор вещества с постоянным молекулярным составом называют *дальтонидами*. Закон постоянства состава позволяет присвоить каждому соединению присущую только ему химическую формулу, а закон кратных отношений устанавливает целочисленные стехиометрические индексы в формулах для веществ молекулярного строения.

Тем не менее в природе известно много примеров нестехиометрических соединений, которые в честь Бертолле называют *бертоллидами*. К таким соединениям относятся немолекулярные вещества кристаллического строения. В составе многих низших оксидов и сульфидов переходных элементов, например: TiO_x , FeS_x , $Fe_{0,95}O$ или $Fe_{0,89}O$, стехиометрические индексы, могут принимать дробные значения. Кроме того, состав бертоллидов может меняться в зависимости от способа их получения.

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 масс их эквивалентов (*эквивалентных масс $M_{\text{э}}$*).

- ✓ Под *химическим эквивалентом* понималось весовое (массовое) количество элемента, соединяющееся с одной весовой (массовой) частью водорода или замещающее её в соединениях.

Экспериментальные наблюдения за ходом химических превращений показали, что вещества, вступая в реакцию, расходуются в определённых массовых соотношениях. Для взаимодействия веществ $A + B \rightarrow D$ можно записать выражение закона эквивалентов:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{Э}}(A)}{M_{\text{Э}}(B)}, \quad (1.1)$$

где m_A и m_B – массы веществ, вступивших в реакцию; $M_{\text{Э}}(A)$ и $M_{\text{Э}}(B)$ – массы эквивалентов веществ A и B (эквивалентные массы).

Закон простых объёмных отношений был открыт в 1808 г. Жозефом Луи Гей-Люссаком.

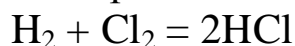
- ✓ При постоянном давлении и температуре объёмы реагирующих газов относятся друг к другу, а также к объёмам газообразных продуктов, как небольшие целые числа.

Например, в газофазной реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ соотношение объёмов водорода, хлора и хлороводорода составляет 1:1:2.

Закон Авогадро. Гипотеза, объясняющая соотношение объёмов реагирующих газов, была высказана профессором физики Амедео Авогадро в Турине в 1811 году и подтверждена экспериментально. Спустя пятьдесят лет в 1860 году на первом международном химическом конгрессе в Карлсруэ (Германия) она получила мировое признание и статус закона.

- ✓ В равных объёмах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Закон Авогадро позволил установить двухатомность таких газов как водород, хлор, азот, кислород и исправить формулы многих соединений, предложенные Дальтоном по принципу наименьшей простоты. Например, опыт показывает, что газофазная реакция водорода с хлором:



протекает без изменения объёма. Если бы водород и хлор были бы одноатомны, как считал Дальтон, то реакция между ними за-

писывалась бы как $H + Cl = HCl$ и сопровождалась бы уменьшением объёма, поскольку число моль газов в ходе этой реакции уменьшатся. Это противоречит опыту, и, следовательно, молекулы водорода и хлора двухатомны.

Закон Авогадро выполняется для идеальных газов. В случае реальных газов чем разреженнее газ, тем точнее выполняется закономерность.

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 строением его электронной оболочки.

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 многоатомной частицы (молекулы или иона) представляет собой алгебраическую сумму степеней окисления атомов, входящих в её 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 в следующей главе.

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}C :

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

- ✓ **Атомная масса (A_r)** – относительная масса атома элемента, показывающая во сколько раз данный атом тяжелее 1/12 атома углерода, т.е. выраженная в дальтонах (см. приложение).
- ✓ **Молекулярная масса (M_r)** – относительная масса молекулы вещества, выраженная в дальтонах.

Молекулярная масса вещества равна сумме масс всех атомов, образующих молекулу или частицу. Например, молекулярная масса воды:

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

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 ν (гр. буква *ню*), содержащее столько структурных единиц, сколько содержится в 12 г изотопа ^{12}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.

Знание количества вещества и числа Авогадро позволяет найти число структурных единиц N образующих вещество, по формуле: $N = \nu \cdot N_A$.

- ✓ **Молярная масса (M)** – масса 1 моля вещества, выраженная в граммах и численно равная молекулярной массе. Единица измерения $г/моль$.

Масса вещества (m), его количество и молярная масса между собой связаны соотношением: $m = \nu \cdot M$.

- ✓ **Молярный объём газа (V_m)** – объём, который занимает 1 моль газообразного вещества при данных условиях.

Знание количества вещества и молярного объёма газа для данных условий позволяет найти число структурных единиц, по формуле: $V = \nu \cdot V_m$.

Таким образом, между собой количественные характеристики структурных единиц связаны соотношением:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m} \quad (1.2)$$

При нормальных условиях (н.у.), то есть при температуре 0°C (273 К) 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 (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$PV = \nu RT, \quad (1.3)$$

где P – давление в кПа, V – объём газа в м^3 , ν – количество газа в молях, T – абсолютная температура в градусах Кельвина, R – универсальная газовая постоянная, значение которой $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

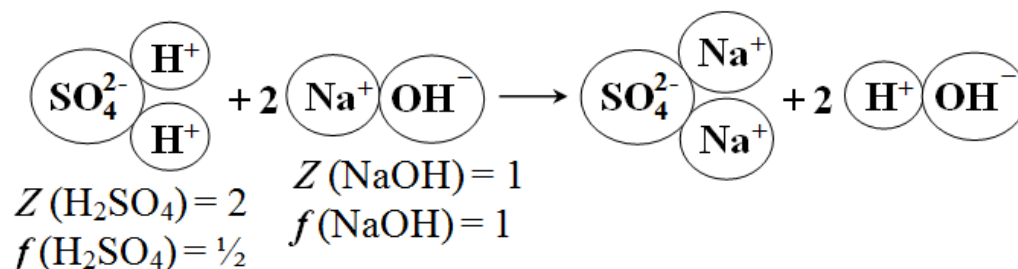
Один из основных законов химии – закон эквивалентов – использует понятие *эквивалента*, которое в настоящее время приобретает формальный характер, так как описывает абстрактную часть реальной частицы. Оно появилось до возникновения знаний об электронном строении атомов и молекул, поэтому к реальному физическому строению вещества не имеет отношения. Однако без понятия эквивалента не возможны стехиометрические расчёты по химическим формулам и реакциям.

- ✓ **Эквивалент** – реальная или условная часть формульной единицы (атома, молекулы или иона), которая в данной реакции ионообменного типа эквивалентна одному катиону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону.

Это определение немного отличается от определения Рихтера, но соответствует ему по сути. Фактически эквивалентом можно считать долю частицы, которая принимает участие в образовании одной химической связи при протекании химической реакции. Количество эквивалентов в составе молекулы, атома или иона (структурной единицы вещества), называют *числом эквивалентности* или *суммарной валентностью* Z . Значение Z зависит от химической реакции, в которой данное соединение принимает участие.

- ✓ Наряду с числом эквивалентности часто используют понятие **фактора эквивалентности** f , представляющего собой долю формульной единицы, соответствующую 1 эквиваленту $f = 1/Z$.

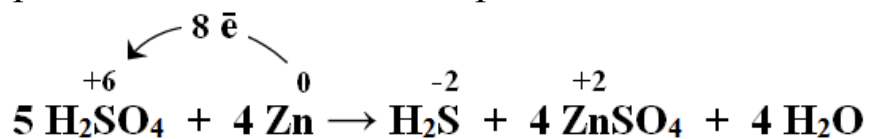
Например, в кислотном-основном взаимодействии серной кислоты с гидроксидом натрия до образования средней соли происходит обмен катионов водорода в кислоте на катионы натрия в составе соли:



В данной реакции 1 молекула серной кислоты, отщепляя 2 катиона водорода, расходует две химические связи при образовании средней соли Na_2SO_4 , то есть одной молекуле серной кислоты соответствует два эквивалента. Значит фактор эквивалентности составляет $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Вторым реагентом (NaOH) расходует в реакции одну химическую связь, поэтому фактор эквивалентности для него равен $f(\text{NaOH}) = 1$.

При образовании кислой соли NaHSO_4 в молекуле серной кислоты замещается на натрий только один атом водорода, поэтому в данном взаимодействии эквивалентом серной кислоты является вся молекула, следовательно, $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$.

Окислительно-восстановительные реакции протекают с изменением степени окисления атомов и заключаются в обмене электронами между окислителем и восстановителем. Например, в окислительно-восстановительном взаимодействии концентрированной серной кислоты с цинком происходит обмен электронами:



Степень окисления атома серы меняется от +6 до -2, то есть молекула H_2SO_4 приобретает 8 электронов, поэтому одному эквиваленту серной кислоты соответствует $\frac{1}{8}$ часть её молекулы, следовательно, $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}$. В свою очередь, атом цинка меняет степень окисления от 0 до +2, теряя два электрона, поэтому фактор эквивалентности для цинка равен $f(\text{Zn}) = \frac{1}{2}$.

Приведённые примеры показывают, что фактор эквивалентности может иметь разное значение для одного и того же вещества, если оно участвует в разных взаимодействиях.

- ✓ **Количество эквивалентов ν_z** , так же как и количество вещества ν , измеряется в молях и может быть найдено с учётом числа эквивалентов (Z) в составе структурной единицы: $\nu_z = Z \cdot \nu$.
- ✓ **Молярная масса эквивалента** (или эквивалентная масса) M_z равна массе одного моль эквивалентов вещества. Единица измерения молярной массы эквивалента *г/моль*.

Соотношение между молярной массой эквивалента и молярной массой вещества имеет вид:

$$M_z = f \cdot M \quad (1.4)$$

Для вычисления молярной массы эквивалентов веществ, участвующих в реакциях разного типа применяют разные подходы при нахождении фактора эквивалентности соединений.

В химических реакциях ионообменного типа, протекающих без изменения степени окисления атомов, число эквивалентности считают равным количеству моль H^+ или OH^- ионов, которые отщепляются или присоединяются 1 молем вещества. Поэтому молярную массу эквивалента для кислот и оснований рассчитывают по формуле 1.4, подставляя величину фактора эквивалентности:

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

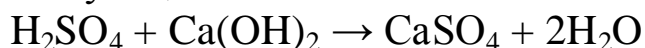
Под «основностью» кислоты подразумевается количество катионов водорода, которые участвуют в данном взаимодействии, а «кислотность» основания – это число гидроксид анионов, входящих в состав молекулы и участвующих в реакции.

В случае солей количество эквивалентов в составе молекулы находят по основному остатку (катиону), умножив валентность катиона на число катионов в формуле:

$$Z = \text{валентность катиона} \cdot \text{число катионов},$$

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

Приведём примеры расчёта молярной массы эквивалента для веществ, участвующих в кислотно-основном взаимодействии.



- Для серной кислоты. $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, так как в реакции на образование средней соли расходуются два катиона водорода, поэтому в соответствии с формулой 1.4:

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

- Для гидроксида кальция. $f(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2$, так как в реакции на образование средней соли расходуются два гидроксид аниона, поэтому в соответствии с формулой 1.4:

$$M_{\text{Э}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2 \cdot (40 + 2 \cdot (1 + 16)) = 37 \text{ (г/моль)}.$$

- Для сульфата кальция. $f(\text{CaSO}_4) = 1/2$, так как валентность Ca равна 2, а в формуле присутствует 1 атом Ca, поэтому в соответствии с формулой 1.4:

$$M_{\text{Э}}(\text{CaSO}_4) = 1/2 \cdot M(\text{CaSO}_4) = 1/2 \cdot (40 + 32 + 16 \cdot 4) = 68 \text{ (г/моль)}.$$

В окислительно-восстановительных реакциях количество эквивалентов в составе структурной единицы совпадает с количеством отданных или принятых частицей электронов. В этом случае при вычислении молярной массы эквивалента фактор эквивалентности находят по формуле:

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

Например, молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя, участвующих в реакции



вычисляются так:

- Для окислителя. H_2SO_4 является окислителем, так как атом серы присоединяет 8 электронов. $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8}$, поэтому в соответствии с формулой 1.4:

$$M_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{8} \cdot (1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4) = 12,25 \text{ (г/моль)}.$$

- Для восстановителя. Zn является восстановителем, так как атом цинка отдает 2 электрона. $f(\text{Zn}) = \frac{1}{2}$, поэтому в соответствии с формулой 1.4:

$$M_{\text{Э}}(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot A(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot 65,4 = 32,7 \text{ (г/моль)}.$$

Используя определение молярной массы эквивалента можно несколько иначе сформулировать закон эквивалентов. Если количество эквивалентов, согласно формуле 1.2, равно отношению массы вещества к его эквивалентной массе, то уравнение 1.1 может быть преобразовано:

$$\frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{Э}}(\text{A})} = \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{Э}}(\text{B})} ;$$
$$v_{\text{Э}}(\text{A}) = v_{\text{Э}}(\text{B}) . \quad (1.5)$$

- ✓ **Закон эквивалентов:** вещества вступают в химические взаимодействия так, что количество эквивалентов одного из реагентов по окончании реакции равно количеству эквивалентов второго реагента.

Эта фундаментальная стехиометрическая закономерность используется в расчётах по уравнениям реакций, а также при определении содержания веществ в различных объектах. Если взять точное количество одного из реагентов, то по уравнению 1.5 можно точно сказать какое количество второго реагента вступит с ним в реакцию.

Законы стехиометрии тесно связаны с атомистическим учением и формируют основу химии и других естественнонаучных дисциплин.



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 1.2

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Предметом изучения химии является...	а) состав, строение, свойства и химические превращения веществ 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 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 N_2 , принимающей в реакции 6 электронов f равен...	а) 1 б) 1/2 в) 1/6 г) 1/3
8.	Количество вещества характеризует ...	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 м^3 г) 10 л



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 1

1. Что является предметом изучения химии? Назовите основные положения атомно-молекулярной теории строения вещества. Сформулируйте закон сохранения массы веществ.
2. Сформулируйте основные стехиометрические законы химии: постоянства состава веществ, кратных отношений, простых объемных превращений, закон Авогадро.
3. Дайте определения понятий: химический элемент, атом, молекула, относительная атомная и молекулярная массы, моль, молярная масса. Приведите значения числа Авогадро и молярного объёма газа при нормальных условиях (н.у.). Какое соотношение используют для вычисления молярного объёма газа в условиях отличных от н.у.?
4. Сформулируйте закон эквивалентов и определения понятий: эквивалент, молярная масса эквивалента. Что такое фактор эквивалентности? Приведите формулы расчёта фактора эквивалентности в реакциях ионообменного типа и в окислительно-восстановительных взаимодействиях.
5. Вычислите молярную массу веществ: а) CH_3COOH , б) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, в) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последние две формулы соответствуют кристаллогидратам сульфата меди (II) и щавелевой кислоты, в которых одна молекула вещества связана с несколькими молекулами воды. Определите массовую долю вещества в составе кристаллогидратов.
9. Используя соотношение 1.2 вычислите количество вещества и число молекул для: а) 53 г Na_2CO_3 , б) 180 г H_2O , в) 56 л N_2 при н.у.?
10. Используя формулу 1.4 вычислите эквивалентные массы веществ участвующих в кислотно-основном взаимодействии с образованием средних солей: а) H_3BO_3 , б) $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
11. Используя формулу 1.4 вычислите эквивалентные массы окислителя и восстановителя для взаимодействия: $4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Zn} \rightarrow \text{S} + 3\text{ZnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.



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, образующие 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.

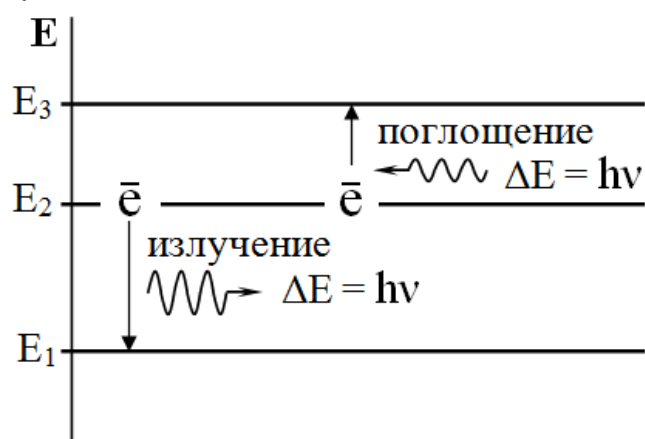
Протоны, нейтроны и электроны – это микрообъекты, обладающие в силу чрезвычайно малой массы и геометрических размеров специфическими свойствами. Изучением законов движения и взаимодействия микрочастиц и их систем занимается фундаментальный раздел физики – *квантовая механика*.

Одним из основателей квантовой механики стал 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 водородо-

подобного атома. Теория Бора базируется, 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 излучение 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 λ – 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, световую 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.

- ✓ **Атомная 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 физиков и математиков А. Эйнштейна, М. Планка, Н. Бора, Луи де Бройля, В. Гейзенберга, Э. Шрёдингера, М. Борна, П. Дирока и др. учёных в 1924 – 1927г.г.

Согласно квантово-механическим представлениям свойства электрона в атоме описываются уравнением Шрёдингера, включающем волновую функцию, а также характеризуются определённым значением потенциальной энергии, зависящим от расстояния

яния до ядра. При этом энергия электрона принимает определённые (*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 ∞ . 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	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>

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 (см. приложение).

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** определяет взаимное расположение орбиталей на подуровне, их ориентацию в пространстве.

Величина m 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 $m = 0$, что соответствует одному варианту ориентации s -орбиталей – симметрии относительно ядра атома.

Для p -подуровня m 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 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 принимает семь значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Форма f -облаков и их взаимное расположение в пространстве ещё более сложны (см. приложение).

- ✓ **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 орбиталиям

Порядок распределения электронов по атомным орбиталиям для химических элементов подчиняется следующим правилам.

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

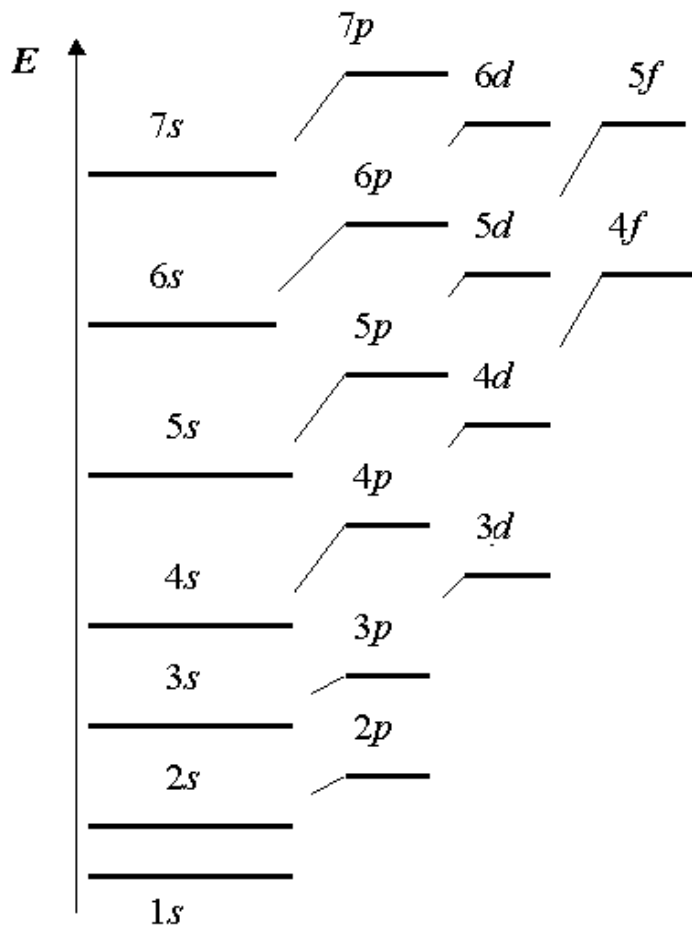


Рисунок 2.1 Энергетическая диаграмма электронных уровней и подуровней

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 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 ($-1/2$).

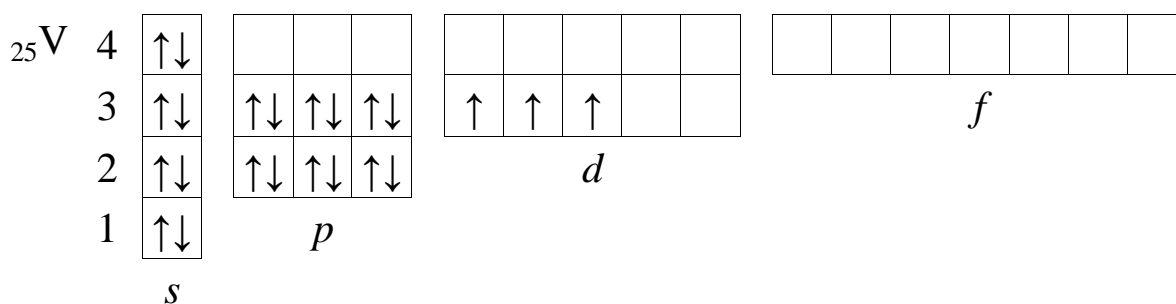
Для наглядного изображения электронной структуры атома существуют два способа: *электронно-структурные формулы* и *электронные формулы*.

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:

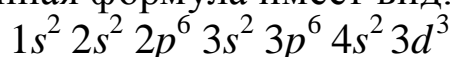
- каждый горизонтальный ряд ячеек соответствует определённому энергетическому уровню, что отражает значение главного квантового числа n ;

- 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 ;
- значение спинного квантового числа соответствует направлению стрелки в ячейке («↑» – $m_s = +1/2$, «↓» – $m_s = -1/2$).

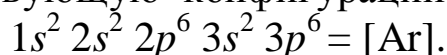
Пример изображения электронной конфигурации для атома ванадия приводится ниже:



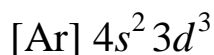
Электронная формула – это краткая буквенно-цифровая запись электронной структуры атома, в которой цифрами указывается главное квантовое число (номер энергетического уровня), буквами обозначается орбитальное квантовое число, и в качестве верхнего индекса записывается количество электронов на подуровне. Таким образом, электронная формула не может полностью отражать строение электронной оболочки атома. Например, для ванадия электронная формула имеет вид:



Часто пользуются сокращённой формой записи электронных формул, которые включают описание электронной конфигурации внешних энергетических оболочек атома и краткую запись заполненных внутренних орбиталей, соответствующих электронным структурам благородных газов. Например, в полной электронной формуле ванадия можно выделить часть электронной оболочки, соответствующую конфигурации аргона:



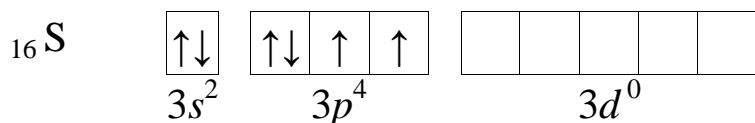
Тогда сокращённая электронная формула ванадия будет выглядеть так:



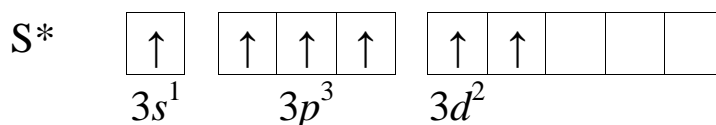
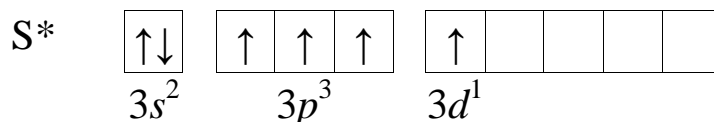
Химические свойства атомов зависят в первую очередь от строения внешней электронной оболочки.

- ✓ Электроны, которые заполняют внешние энергетические подуровни, участвуют в образовании химических связей и называются **валентными**.

В *нормальном состоянии* для электронной структуры атома характерно наиболее выгодное энергетическое состояние, соответствующее минимальному значению полной энергии. Поглощение 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, ОТВETИВ 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 содержатся также *d-элементы*, у которых достраивается внутренний *d-подуровень*, и *f-элементы* с достраивающимся глубинным *f-подуровнем*.

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

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

		Группы																	
		А I В	А II В	А III В	А IV В	А V В	А VI В	А VII В	А VIII В										
Периоды	Ряды	1	1															<i>s-элементы</i>	
	2	2																	<i>p-элементы</i>
	3	3		<i>s-элементы</i>															
	4	4																	<i>d-элементы</i>
	5	5		<i>d-элементы</i>															<i>p-элементы</i>
	6	6		<i>s-элементы</i>															<i>d-элементы</i>
	7	7		<i>d-элементы</i>															<i>p-элементы</i>
	8	8		<i>s-элементы</i>															<i>d-элементы</i>
	9	9		<i>d-элементы</i>															<i>p-элементы</i>
	10	10		<i>s-элементы</i>															<i>d-элементы</i>
	11	11		<i>d-элементы</i>															<i>p-элементы</i>
		Лантаноиды		<i>f-элементы</i>															
		Актиноиды																	

- *полудлинный* вариант, в котором *s*-, *p*- и *d*-элементы объединены в блоки за счёт увеличения длины строки периода, а *f*-элементы по-прежнему находятся за пределами таблицы. Группы элементов раздваиваются и появляются отдельные подгруппы «А» и «В»:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	А	А	В	В	В	В	В	В	В	В	А	А	А	А	А	А		
1																	<i>s-блок</i>	
2	<i>s-блок</i>																<i>p-блок</i>	
3																		
4																		
5																		
6																		
7																		
		Лантаноиды		<i>f-блок</i>														
		Актиноиды																

- *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 похож на экасилиций. Эти открытия послужили неопровержимыми доказательствами 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 порядкового номера элементов изменяются периодически. В периоде энергия ионизации возрастает, а в группе сверху вниз – уменьшается.

- ✓ **Сродство к электрону (ε)** – 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 ϵ 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 и неметалличность, кислотно-основные свойства, окислительно-восстановительные свойства*. Это наиболее типичные и характерные свойства элементов, проявляющиеся во многих соединениях.

Важным свойством элементов является также способность к комплексообразованию (см. гл. 3), изменяющаяся по периодам и группам в соответствии со сложными периодическими закономерностями.

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) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
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, ОТВЕТИВ 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.	Продолжите фразу, выбрав два верных утверждения 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 Br C O F Al Ca Cs в порядке увеличения их электроотрицательности	_____.
6.	Укажите наиболее сильную кислоту	а) HI б) HF в) HCl г) HBr
7.	Укажите элемент, которому соответствует наиболее сильное основание	а) Na б) Li в) K г) Rb

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

2.3 Химическая связь

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*.

✓ **Валентность** – это способность атомов соединяться с определённым 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 определённое 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. Представления о химической связи сформулированные А. М. Бутлеровым никак не объясняли природу и механизм её образования. Возможность заглянуть внутрь молекул и разобраться с тем как и почему формируются химические связи появилась только после появления квантово-механических представлений о строении атома.

Электронная теория химической связи сформировалась только в 20-х годах XX века. Согласно её положениям главную роль в образовании химической связи между атомами играет электростатическое взаимодействие между валентными электронами одного атома и положительно заряженным ядром другого атома. Это взаимодействие обязательно должно приводить к уменьшению общей энергии системы, то есть должно быть энергетически выгодно.

✓ Основные представления электронной теории химической связи

1. Формирование химической связи происходит путём образования общей электронной пары из неспаренных валентных электронов двух взаимодействующих атомов.

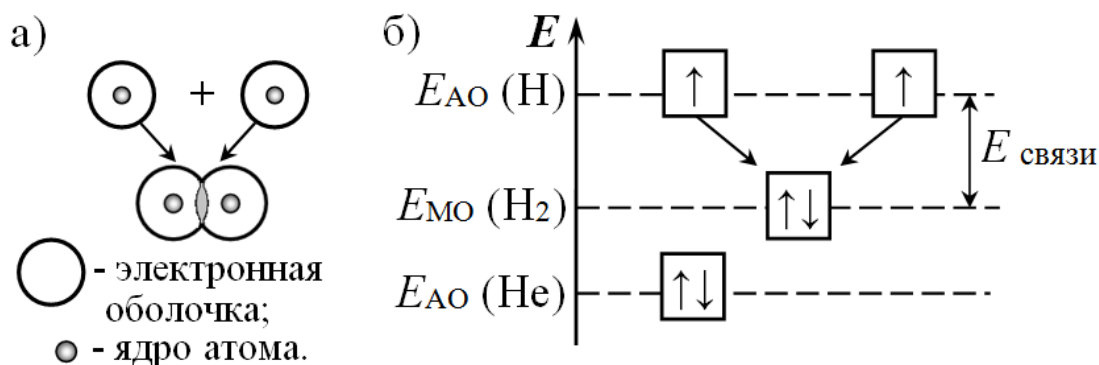


Рисунок 2.2 Схема образования химической связи в молекуле водорода: а) формирование общей электронной плотности, б) энергии атомных и молекулярных орбиталей.

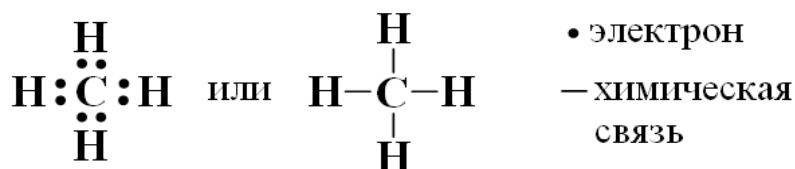
Перекрывание электронных облаков приводит к образованию единой для двух атомов электронной плотности (рис. 2.2а). То есть из двух атомных орбиталей (АО) формируется одна молекулярная орбиталь (МО) (рис. 2.2б). Энергия атомных орбиталей взаимодействующих атомов $E_{АО} (H)$ при образовании хими-

ческой связи оказывается выше энергии образующейся молекулярной орбитали E_{MO} (H_2). Разница в энергиях представляет собой *энергию связи* ($E_{связи}$ на рис. 2.2б). Чем она больше, тем прочнее химическое взаимодействие.

2. Взаимодействующие атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней оболочки благородных газов.

Положение благородных или инертных газов в периодической системе в конце периода соответствует заполненности внешних энергетических уровней их атомов электронами. Эта особенность является причиной химической инертности элементов VIIIA группы. На энергетической диаграмме рис. 2.2б видно, что атомы водорода, объединяя свои электроны образуют молекулу с более низкой энергией МО, которая приближается к энергии АО атома гелия ($E_{АО}$ (He)), обладающего стабильной заполненной электронной оболочкой. Для элементов 2-го и последующих периодов устойчивой является конфигурация внешнего слоя из 8-ми электронов.

Так, например, между атомом углерода, имеющего 4 валентных электрона, может возникнуть 4 химических связи с 4-мя атомами водорода, каждый из которых обладает только одним электроном. В результате образуется молекула метана CH_4 :



Атом углерода, используя все электроны химических связей, достраивает свою внешнюю оболочку до октетной: $4 + 4 = 8$ (по греч. *окта*), как у неона, а каждый из атомов водорода – до 2-х электронной, как у гелия. Таким образом, каждый атом формирует устойчивую электронную оболочку.

- ✓ **Химическая связь** – это явление взаимодействия атомов, приводящее к формированию общей электронной плотности, сопровождающееся понижением общей энергии системы.
- ✓ **Энергия связи** – это энергия, которая выделяется при образовании химической связи.

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 – формирует отрицательно заряженный ион (рис.2.3).

- ✓ **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, то есть является *ненасыщаемой*.

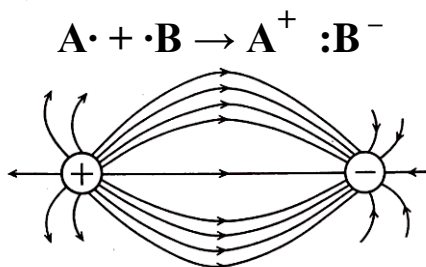


Рисунок 2.3 Схема образования ионной связи.

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, то есть полный переход электрона на орбиталь электроотрицательно-

го атома не может осуществляться. Таким образом, вопреки установленному мнению, идеально ионных соединений не существует. Следует говорить о преимущественно ионных соединениях.

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

2.3.2 Ковалентная связь

В продолжение работ Косселя, 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.

✓ **Ковалентная химическая связь** образуется за счёт формирования общей (связывающей) электронной пары между взаимодействующими атомами.

Например, в молекуле водорода одна связывающая электронная пара $\text{H} : \text{H}$. Такую связь называют *ординарной* или *одинарной*. Возникновение кратной связи (*двойной* или *тройной*) равносильно образованию двух или трёх общих электронных пар. Например, при образовании молекулы азота $:\text{N} :: \text{N}:$ формируется тройная связь.

В 1927 г. Вальтер Гейтлер и Фриц Лондон впервые нашли приближённое решение уравнения Шрёдингера для молекулы 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 2.4.

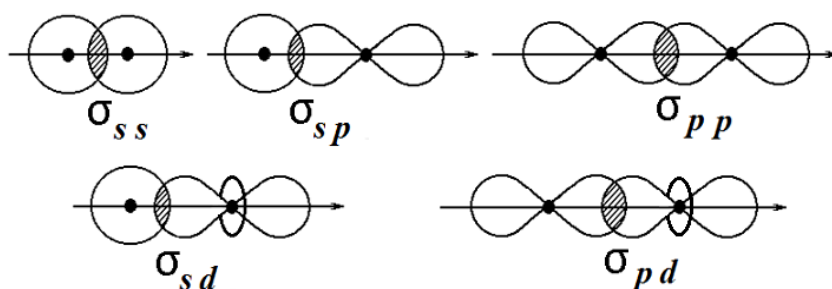


Рисунок 2.4 Схемы перекрывания *s*-, *p*- и *d*-облаков при образовании ковалентной σ -связи.

В молекулах, состоящих из трёх и более атомов, направленность связей характеризуется *валентными углами* – углами между связями. Наличие углов связи в многоатомных молекулах определяет их пространственное строение, существенно влияющее на реакционную способность веществ, особенно, органических. Для

объяснения геометрии и предсказания взаимного расположения атомов в молекуле была предложена концепция *гибридизации* атомных орбиталей. Явление гибридизации будет подробно рассмотрено в разделе органической химии. В настоящее время существуют различные экспериментальные и теоретические методы, позволяющие достаточно точно измерять валентные углы и устанавливать строение и структуру многоатомных молекул.

Перекрытие электронных облаков может происходить по-разному. В результате между атомами могут образовываться не только одна, но и несколько связей. На рис.2.4 показаны схемы образования одинарной связи.

- ✓ Если общая электронная плотность находится на межъядерной оси, то образуется **σ -связь**.

При образовании кратных связей перекрытие p - p , p - d и d - d облаков возможно только над и под линией, соединяющей ядра связываемых атомов (рис. 2.5).

- ✓ Если перекрытие атомных орбиталей происходит по обе стороны от межъядерной оси, то образуется **π -связь**.

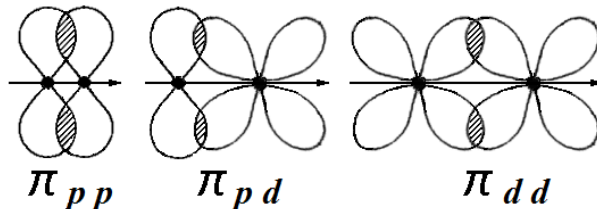


Рисунок 2.5 Схемы перекрытия p - и d -облаков при образовании ковалентной π -связи.

Между σ - и π -связью есть существенные различия в энергии связи. Во-первых, π -связь никогда не формируется без образования σ -связи. Во-вторых, при формировании одинарной связи общая электронная плотность максимально приближена к ядрам взаимодействующих атомов, поэтому энергия σ -связи больше, чем при образовании π -связи. В-третьих, при образовании между атомами σ -связи сохраняется их способность к свободному вращению вокруг межъядерной оси. Напротив, при образовании π -связи осевое вращение невозможно, так как π -связь имеет две области перекрытия.

Механизмы образования химической связи

Существует два механизма формирования общей электронной пары. В случае образования химических связей по *обменному механизму*, взаимодействующие атомы расходуют на формирование связывающей пары неспаренные электроны, как в случае образования молекулы водорода на рис. 2.6.

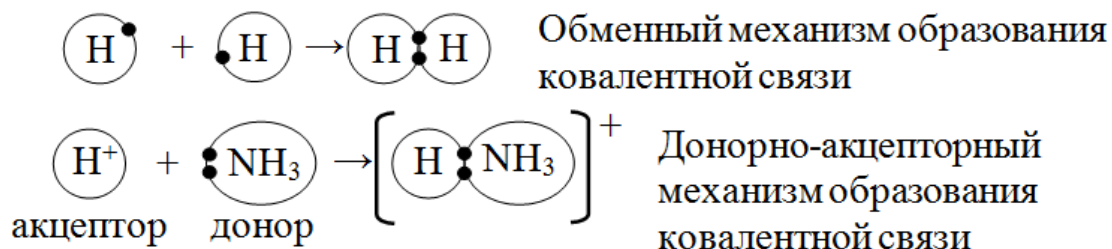


Рисунок 2.6 Механизмы образования химической связи

Образование химической связи по *донорно-акцепторному механизму* происходит за счёт неподелённой пары электронов одного атома и свободной орбитали второго. Наглядным примером формирования донорно-акцепторной связи является образование катиона аммония $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$. На рис.2.6 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 подгрупп

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. 2.7 б).

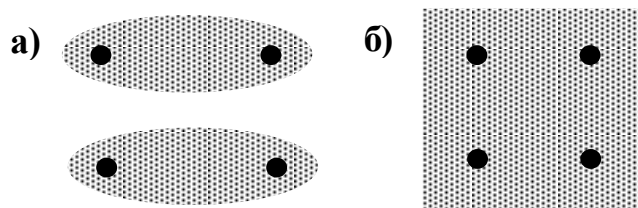


Рисунок 2.7 Распределение электронной плотности при образовании ковалентной (а) и металлической связи (б).

- ✓ **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.

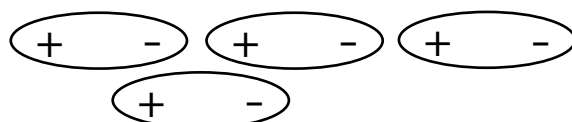
Представление об электронном газе объясняет многие специфические свойства металлов – электропроводность, теплопроводность, металлический блеск. Низкие значения энергии ионизации атомов металла обеспечивают подвижность электронов, которые при наложении электрического поля легко перемещаются в кристалле.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

2.3.4 Межмолекулярные взаимодействия

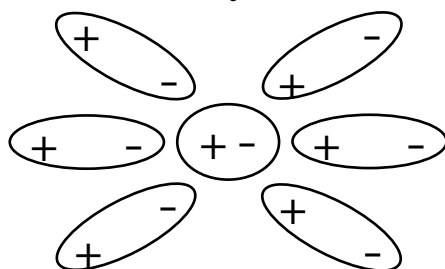
Электрически нейтральные атомы и молекулы способны к дополнительному взаимодействию друг с другом. Очень слабые силы притяжения между атомами или молекулами, проявляющи-

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

Наиболее сильным проявлением межмолекулярного взаимодействия является образование *водородной связи*, носящей проме-

жуточный характер между валентным и межмолекулярным взаимодействиями.

- ✓ **Водородная связь** возникает между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы.

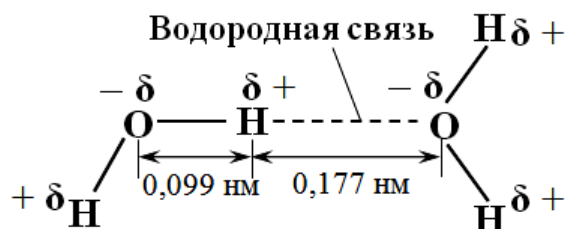


Рисунок 2.8 Схематическое изображение водородной связи между двумя молекулами воды

Водородная связь имеет электростатическую природу (рис. 2.8). 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 белковых молекул и нуклеиновых кислот.

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 O-H. 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, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА
по теме 2.3

ВОПРОСЫ:		ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:			
1.	Укажите валентность атомов в молекулах:				
	1) кислород в O_2	а) 3			
	2) азот в N_2	б) 4			
	3) азот в NH_4^+	в) 5			
	4) фосфор в H_3PO_4	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 летучее водородное соединение типа...	а) ЭН б) ЭН ₂ в) ЭН ₃ г) ЭН ₄			
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 ₄ б) HPO ₃ в) H ₂ CO ₃ г) H ₂ SO ₄			
5.	Установите соответствие электронной конфигурации атома и его высшей степени окисления:				
	1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	а) +6			
	2) $1s^2 2s^2$	б) +5			
	3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	в) +2			
	4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	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 ₂ O б) ЭO ₂ в) ЭO ₃ г) Э ₂ O ₅			
7.	Частицей, которая может являться донором электронной пары, является ...	а) CaH ₂ б) BH ₃ в) NH ₃ г) CH ₄			

8. Какие виды химической связи встречаются в молекулах:
- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1) N ₂ | а) металлическая |
| 2) PH ₃ | б) ковалентная полярная |
| 3) KClO ₄ | в) ковалентная неполярная |
| 4) Fe _{крис.} | 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? Какая модель легла в основу строения атома?
2. Чем занимается квантовая механика? В чём отличие объектов микромира от макрообъектов? Сформулируйте постулаты Бора.
3. В чём заключается вероятностный подход к описанию положения микрочастицы в пространстве? Что такое орбиталь?
4. Что собой представляют квантовые числа? Сформулируйте физический смысл главного, орбитального, магнитного и спинового квантового числа.
5. Назовите принципы распределения электронов по атомным орбиталям.
6. Приведите современную формулировку Периодического закона. Что называют периодом, группой и подгруппой периодической системы?
7. Какие характеристики атомов элементов периодически меняются с увеличением заряда ядра?
8. Как изменяются в периоде и в группе периодической системы: а) металлические и неметаллические свойства, б) кислотно-основные свойства, в) окислительно-восстановительные свойства элементов?
9. Сформулируйте определения понятий валентность, химическая связь, степень окисления. В чем разница между ними?
10. Что такое ионная связь? Почему её называют научной абстракцией?
11. Какая связь называется ковалентной? В чём разница между ковалентной полярной и неполярной связью? Что такое диполь?
12. Объясните чем σ -связь отличается от π -связи. Какие существуют механизмы образования общей электронной пары? В чём особенность строения комплексных соединений?
13. Какая связь называется металлической? Что у неё общего и различного с ковалентной связью?
14. Что называют силами Ван-дер-Ваальса? Какую связь называют водородной? В каких веществах она встречается?

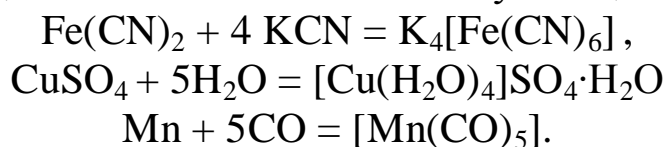


3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1 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 получают при взаимодействии нескольких молекул веществ, например:



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

Основателем теории строения комплексных соединений является швейцарский химик Альфред Вернер, лауреат Нобелевской премии по химии 1913г.. В 1893 году он опубликовал 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 за счёт формирования дополнительных химических связей.

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

Природа главных и побочных валентностей была предложена позже. Так, главными валентностями атома считаются химические связи, образованные по обменному механизму за счёт неспаренных электронов, а побочные валентности образуются по донорно-акцепторному механизму.

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

Основу теории Вернера составляет предложенные им терминология и структура комплексных веществ.

- ✓ **Комплексообразователем** называется центральный атом или ион, как правило имеющий положительный заряд (чаще всего металл).
- ✓ **Лиганды** – частицы, связанные с комплексообразователем, имеющие нейтральный или противоположный ему заряд.

При образовании донорно-акцепторной связи 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.
- ✓ Число связей комплексообразователя с лигандами называют **координационным числом (КЧ)**. Координационные числа, как правило, имеют четные значения, что связано с пространственной организацией внутренней сферы комплекса.

Заряд координационной сферы равен сумме степеней окисления комплексообразователя и всех лигандов, а также численно совпадает с суммарным зарядом ионов внешней сферы.

- ✓ Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу комплекса, образуют **внешнюю** сферу и отщепляются при диссоциации.

Если координационная сфера электронейтральна, то внешняя сфера комплекса отсутствует.

Разберём структуру координационных соединений:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
K^+ – внешняя сфера, $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN}^-)_6]^{4-}$ – внутренняя сфера, Fe^{2+} – комплексообразователь, CN^- – лиганды, 6 – координационное число.	SO_4^{2-} – внешняя сфера, $[\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – внутренняя сфера, Cu^{2+} – комплексообразователь, H_2O – лиганды, 4 – координационное число.

3.2 Лиганды и комплексообразователи

Типы лигандов

- ✓ В состав лиганда обязательно должен входить атом, выступающий в роли **донора электронной пары**. Это могут быть атомы галогенов, кислорода, азота, серы, фосфора, углерода и др..

Все лиганды можно классифицировать по электростатическому признаку на *отрицательно заряженные* и *нейтральные* (табл. 3.1).

Таблица 3.1 Названия наиболее распространённых лигандов в координационной сфере

Отрицательно заряженные лиганды			
:F ⁻	фторо		:SCN ⁻ тиоцианато
:Cl ⁻	хлоро		:NO ₂ ⁻ нитро
:Br ⁻	бромо	⁻ :OOC-COO: ⁻ (C ₂ O ₄ ²⁻)	оксалато
:I ⁻	иодо	⁻ :O-SO ₂ -O: ⁻ (SO ₄ ²⁻)	сульфато
:OH ⁻	гидроксо	⁻ :OOC-CH ₂ -N(CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ -COO: ⁻) ₂	этилендиамин-
:CN ⁻	циано	⁻ :OOC-CH ₂ -N(CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ -COO: ⁻) ₂	тетраацетато (ЭДТА)
Электронейтральные лиганды			
H ₂ O:	аква	:NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -H ₂ N:	этилендиамин (en)
:NH ₃	аммино		
CO:	карбонил	:NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₂ -CH ₂ -H ₂ N):	диэтилтриамин (dien)
NO:	нитрозил		
:I ₂	дииод		

Примечание. Электронные пары указаны для донорных атомов.

Другим классификационным признаком является способность лигандов образовывать с комплексообразователем одну, две или несколько связей.

- ✓ Валентность лиганда называют **дентатностью**. Дентатность равна числу донорных атомов, образующих связи с комплексообразователем.

Лиганды, занимающие одно координационное место у атома комплексообразователя, называются *монодентатными*. Например, однозарядные анионы (F⁻, OH⁻, SCN⁻ и др.) и нейтральные молекулы (H₂O, NH₃, I₂ и др.), перечисленные в табл. 3.1, относятся к монодентатным. Если в структуре лиганда существует два или бо-

лее атомов, способных выступать в роли доноров электронной пары, то такие лиганды называют *би-*, *три-* или *полидентатными*. Например, к бидентатным относятся анионы сульфатов, оксалатов, а также нейтральный лиганд – этилендиамин (табл. 3.1).

Многие комплексные соединения, содержащие полидентатные лиганды, относят к *хелатам* (от греч. *chelé* - клешня). В координационной сфере хелатов лиганд как бы захватывает центральный атом в клешню, образуя циклические структуры. На рис. 3.1 показаны конфигурации комплексных ионов с *хелатообразующими* лигандами. Донорно-акцепторные связи на рисунке обозначены стрелкой, направленной от атома донора в составе лиганда к акцептору – атому комплексообразователя.

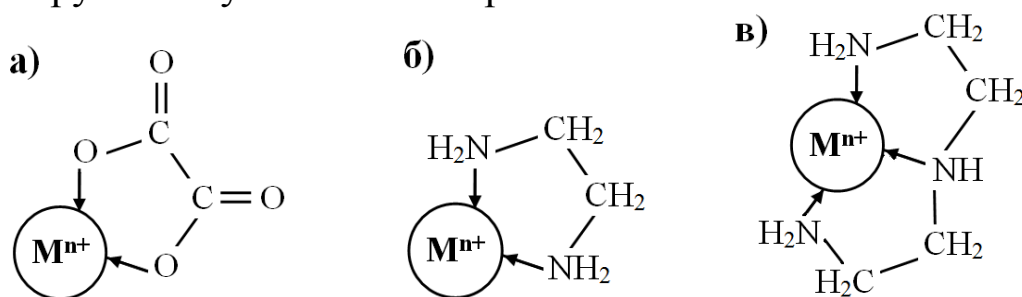


Рисунок 3.1 Конфигурации хелатных комплексов иона M^{n+} , содержащих в качестве лигандов оксалат-ион (а), этилендиамин (б), этилен-триамин (в).

Природные хелатообразующие лиганды очень разнообразны, их соединения с металлами отличаются высокой устойчивостью в водных растворах. Данное свойство используют на практике при определении содержания катионов металлов в растворах, а также для удаления солей жесткости из природной воды. С этой целью применяют синтетический хелатообразующий гексидентатный реагент ЭДТА (см. табл. 3.1). Его добавляют в моющие средства и препараты для снижения содержания в водной среде катионов кальция и магния.

Более сложным строением, чем хелатообразующие, обладают *макроциклические* лиганды. Их особенностью является то, что донорные атомы располагаются внутри большого кольца-цикла. Ион комплексообразователя находится в центре такого кольца. Одним из простых макроциклических комплексов является тетраэтилентетраамин никель (+2) (рис. 3.2а). К макроциклам, относятся соединения *порфина* (рис. 3.2б) и его производные – *порфири-*

ны. Многие из них обладают биологической активностью, например, *хлорофилл* – порфирин, координированный с магнием или *гем* – порфирин, координированный с железом (+2) и являющийся структурным элементом гемоглобина.

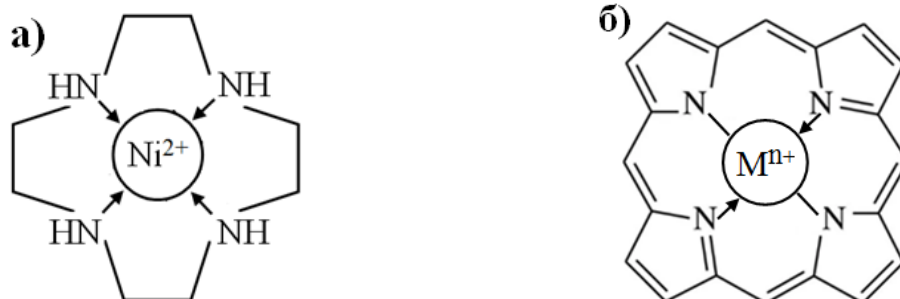


Рисунок 3.2 Макроциклические комплексные соединения: тетраэтилтетраамин никель (2+) (а), металлокомплекс порфина (б).

- ✓ Комплексные соединения с полидентатными (хелатными) или макроциклическими лигандами обладают повышенной устойчивостью. Это явление называется **хелатным** и **макроциклическим эффектом**.

Макрогетероциклические соединения обладают необычными свойствами, их комплексы с катионами относят к типу «гость – хозяин». Макроцикл выступает в роли «хозяина», а катион, входящий в полость играет роль «гостя». Такие синтетические макроциклические лиганды (порфирины, краун-эфиры, криптан-ды и др.) используют для избирательного концентрирования, разделения и очистки катионов металлов, нуклидов, энантиомеров (оптических изомеров). Краун-эфиры находят применение в качестве лекарственных препаратов, антидотов, пестицидов.

Комплексообразователи

- ✓ Комплексообразователем может являться атом элемента, обладающий свободной атомной орбиталью и проявляющий свойства **акцептора электронной пары**.

Под это определение попадают почти все элементы периодической системы. Различают два типа комплексообразователей:

- катионы *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов, в том числе некоторые *p*-элементы в положительной степени окисления (В³⁺, Si⁴⁺, Р⁵⁺ и др.);
- нейтральные атомы *d*-элементов, а также атомы благородных газов.

Способность элементов к комплексообразованию зависит от прочности связи между лигандом и комплексообразователем, что связано со строением взаимодействующих атомов, а в конечном итоге с их положением в периодической системе Менделеева.

s-Элементы. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов обладают низкой комплексообразующей активностью.

Элементы IA группы обладают низкими энергиями ионизации, небольшой плотностью заряда и относительно большими радиусами ионов. Это способствует образованию ионных связей в соединениях, ковалентные взаимодействия для щелочных металлов не характерны. Однако, за счет макроциклического эффекта, катионы щелочных металлов образуют достаточно прочные комплексы с краун-эфирами (рис. 3.3).

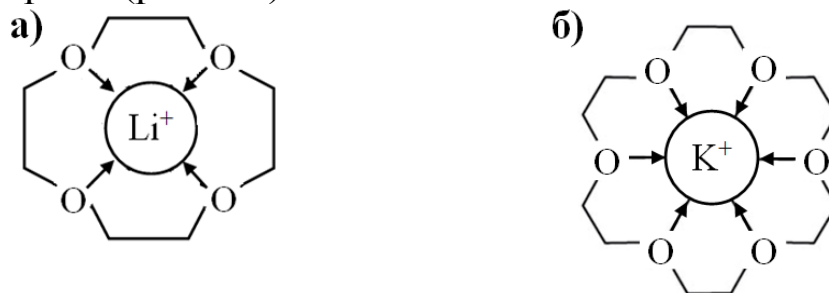


Рисунок 3.3 Комплексы с краун-эфирами: катиона лития с полиэфиром 12-краун-4 (а), катиона калия с полиэфиром 18-краун-6 (б).

Элементы IIА группы по сравнению с щелочными металлами обладают более ярко выраженной комплексообразующей способностью. Благодаря относительно высокой плотности положительного заряда и небольшому радиусу ион бериллия является наиболее сильным комплексообразователем среди щелочноземельных металлов. Для него известно довольно большое количество координационных сфер $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. В ряду катионов $\text{Be}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ra}^{2+}$ комплексообразующая способность ионов резко падает. Уже для кальция самыми прочными оказываются только хелатные комплексы с лигандами типа ЭДТА (рис. 3.4).

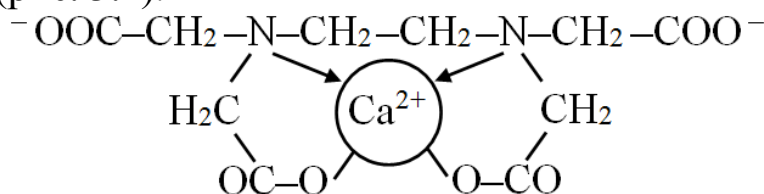


Рисунок 3.4 Хелатный комплекс катиона кальция с ЭДТА.

Комплексные соединения *s*-элементов, в которых центральный атом имеет нейтральный заряд, не известны.

***p*-Элементы.** Особенностью для *p*-элементов является то, что в зависимости от положения в периодической системе они могут выступать как в роли комплексообразователя, так и в роли лиганда.

Все элементы IIIA подгруппы (B, Al, Ga, In, Tl) обладают хорошей комплексообразующей способностью благодаря наличию незаполненных АО и свободного *d*-подуровня (кроме бора).

Среди элементов IVA и VA подгрупп наибольшей способностью к комплексообразованию обладают Sn, Pb, Sb, Bi.

В VIA подгруппе сверху вниз по мере усиления металличности возрастает комплексообразующая роль атомов этих элементов.

Для галогенов, расположенных в VIIA подгруппе, более характерна роль лигандов в комплексных соединениях.

***d*-Элементы.** Положительно заряженные катионы *d*-металлов **обладают наибольшей комплексообразующей активностью.** Это объясняется тем, что при небольших радиусах и при сопоставимых зарядах *d*-элементы обладают бóльшим поляризующим действием на лиганды, чем *s*- и *p*-элементы. Переходные металлы легко образуют комплексные соединения с большинством лигандов. Максимальная комплексообразующая способность принадлежит элементам VIIIВ подгруппы, особенно Fe, Co, Ni.

***f*-Элементы.** Лантаноиды (*4f*-элементы), в отличие от *d*-элементов, образуют небольшое количество комплексных соединений. Это связано с большими размерами атомов и ослаблением электростатического притяжения центрального атома и лигандов. Actиноиды (*5f*-элементы) наоборот, в силу близости энергии *5f* и *6d* атомных орбиталей и способности электронов легко переходить с уровня на уровень, более активно вступают в комплексообразование.

Приведённые данные позволяют обобщить сведения о комплексообразующей способности катионов элементов, которая зависит главным образом от соотношения размера и эффективного заряда иона-комплексообразователя.

- ✓ Чем больше отношение заряда катиона к его радиусу, тем выше комплексообразующая способность атома.

3.3 Координационные числа и пространственное строение комплексных соединений

- ✓ **Координационным числом** комплексообразователя называют число донорных атомов лигандов, связанных с ним в координационной сфере.

Центральный атом во внутренней сфере комплексного соединения координирует вокруг себя лиганды, геометрически правильно располагая их в пространстве. Состав координационной сферы зависит от соотношения сил притяжения лигандов к комплексообразователю и сил отталкивания между одинаково заряженными лигандами. По мере насыщения внутренней сферы расстояние между частицами уменьшается и наступает момент, когда внедрение нового лиганда уже невозможно из-за доминирования сил отталкивания над силами притяжения. На величину координационного числа влияют факторы:

- заряд и радиус комплексообразователя и лиганда, то есть их химическая природа;
- поляризующая способность комплексообразователя и поляризуемость лигандов;
- условия комплексообразования: концентрация и температура.

Основным определяющим фактором для значения координационного числа является заряд (степень окисления) центрального атома. Существует статистическое правило, согласно которому:

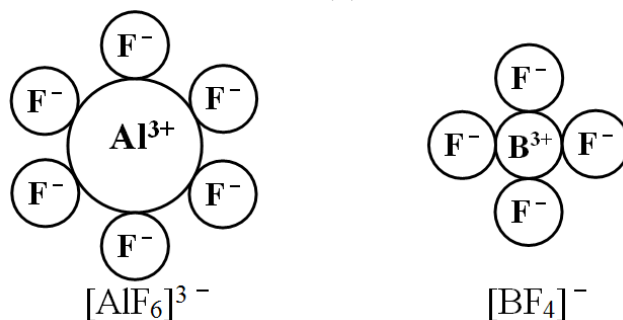
- ✓ **характерные координационные числа** в два раза больше зарядового числа комплексообразователя.

В таблице 3.2 приведены значения характерных и возможных координационных чисел некоторых комплексообразователей.

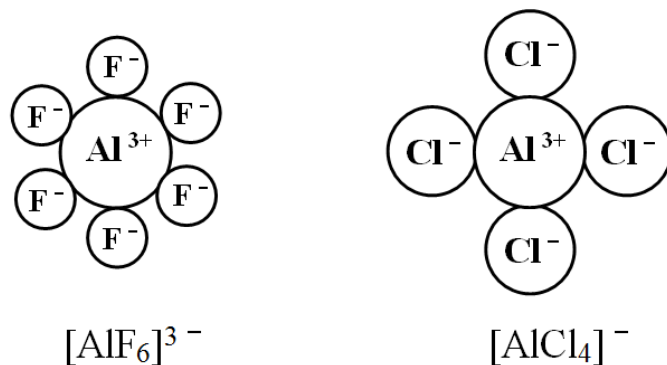
Таблица 3.2 Координационные числа некоторых комплексообразователей

Ионы	Заряд	Координационное число	
		характерное	возможное
$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^+$	+1	2	3; 4
$\text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Pb}^{+2}, \text{Hg}^{+2}, \text{Pt}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$	+2	4	5; 6
$\text{Al}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Co}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ni}^{+3}$	+3	6	4
$\text{Mo}^{+4}, \text{W}^{+4}$	+4	8	

Координационные числа не являются константой. На их значение большое влияние оказывает размер взаимодействующих частиц. Например, небольшой по размеру ион B^{+3} с радиусом 0,021 нм проявляет координационное число 4, а более крупный катион Al^{+3} с тем же зарядом имеет размер 0,057 нм и координирует вокруг себя 6 таких же лигандов.



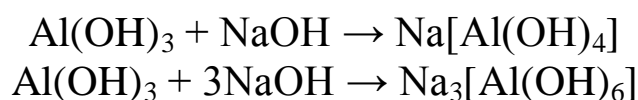
Размер лигандов также влияет на значение КЧ. Так, координационное число алюминия в анионе $[\text{AlF}_6]^{3-}$ равно 6, а в комплексном ионе $[\text{AlCl}_4]^{-}$ только 4. Это связано с размером лигандов. Радиус фторида составляет 0,133 нм, а хлорида – 0,181 нм. Поэтому в координационной сфере тетрахлороалюмината помещается всего 4 лиганда.



Для нейтральных лигандов во внутренней сфере отсутствуют силы отталкивания, что приводит к увеличению КЧ. Это хорошо видно на примере комплексов: $K_3[NiCl_4]$ и $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

Еще одним фактором, влияющим на величину КЧ является поляризуемость лигандов и поляризующее действие комплексообразователя. Чем легче происходит поляризация взаимодействующих частиц, тем выше координационное число.

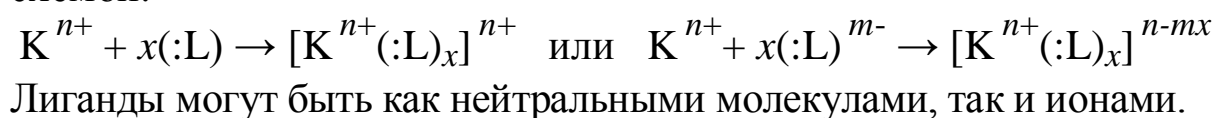
При одинаковой природе комплексообразователя и лигандов разная концентрация реагентов может приводить к формированию координационных сфер с разными координационными числами:



Таким образом, координационное число не является постоянной величиной и зависит не только от природы взаимодействующих частиц, но от внешних факторов.

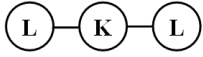
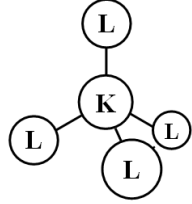
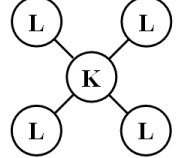
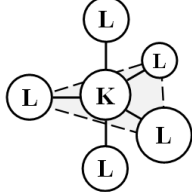
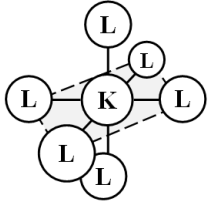
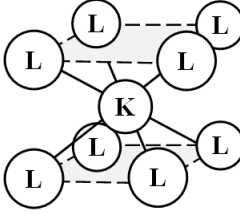
Координационное число комплексообразователя и конфигурация координационной сферы тесно взаимосвязаны. Для объяснения строения внутренней сферы комплексных соединений используют разные теоретические подходы.

Метод валентных связей (1931-1933 г. Л. Полинг) позволяет предсказать геометрию координационной сферы и основывается на использовании представлений Н. Сиджвика (1927 г.) о формировании координационных связей по донорно-акцепторному механизму комплексообразователем (К), обладающем свободной атомной орбиталью, и лигандами (:L), выступающими в роли доноров электронной пары, в соответствии со схемой:



Геометрия координационной сферы определяется направленностью в пространстве гибридных орбиталей комплексообразователя. В таблице 3.3 приведены конфигурации координационной сферы, значения КЧ и типы гибридизации АО.

Таблица 3.3 Координационные числа (КЧ) конфигурация координационной сферы и типы гибридизации атомных орбиталей.

КЧ	Конфигурация координационной сферы		Типы гибридизации
2	Линейная		sp
3	Плоская треугольная		sp^2, sd^2
4	Тетраэдрическая		sp^3, sd^3
4	Плоская квадратная		sp^2d
5	Тригональнобипирамидальная		sp^3d
6	Октаэдрическая		sp^3d^2
8	Гексаэдрическая		sp^3d^2

Единой теории, объясняющей природу химических связей, строение и свойства комплексных соединений, не существует. Решением данных задач, кроме метода валентных связей, занимаются теория кристаллического поля лигандов и метод молекулярных орбиталей. В виду сложности теоретических представле-

ний в данном пособии строение комплексных соединений разбирается в ограниченном объеме.

Координационная сфера может содержать разные типы лигандов. В этом случае варианты их расположения относительно центрального атома предполагают наличие **изомеров** – веществ с одинаковым составом, но разным строением и свойствами. Для иллюстрации явления изомерии приведём примеры двух видов изомеров.

Пространственные изомеры. Частным случаем является геометрическая *цис*-, *транс*-изомерия, характерная для комплексов с плоскостной квадратной или октаэдрической конфигурацией, как на рис. 3.5. К *цис*-изомерам относят молекулы, в координационной сфере которых лиганды одного типа расположены под углом 90° относительно комплексообразователя или находятся на одной грани октаэдра. В случае *транс*-изомеров угол между лигандами одного типа составляет 180° .

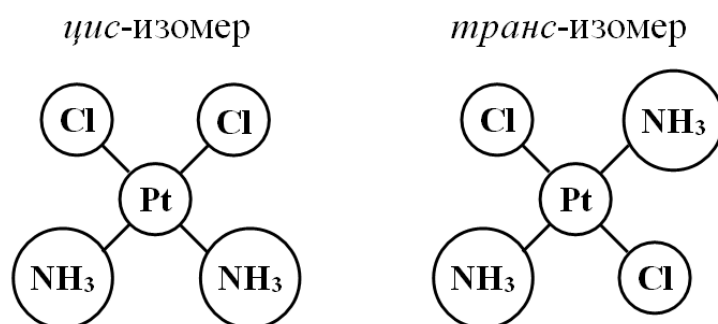


Рисунок 3.5 Геометрические изомеры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Гидратная изомерия – частный случай *ионизационной* изомерии, при которой разные ионы внутренней и внешней сфер перераспределяются и меняются местами. В результате таких перестановок меняется характер диссоциации комплекса и его цвет. Например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – темно-синий, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – светло-зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый.

3.4 Номенклатура и классификация координационных соединений

В 1961 г. на съезде Международного союза по теоретической и прикладной химии (англ. аббревиатура IUPAC) были приняты правила составления наименований комплексных соединений.

- Согласно этим правилам название соединения состоит из двух слов: наименование аниона в именительном падеже, а затем наименование катиона в родительном падеже.
- В названии координационной сферы перечисляют все её составные части справа налево: число лигандов, лиганды, комплексообразователь.
- Для обозначения числа лигандов используют греческие числительные: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нона, 10 – дека.
- Названия некоторых лигандов приведены в таблице 3.1. Если в координационной сфере несколько типов лигандов, то в начале перечисляются анионы, а затем нейтральные лиганды.

Атом комплексообразователя в катионах и анионах, имеющих комплексное строение, называют по-разному.

- В комплексных катионах и нейтральных координационных сферах название комплексообразователя звучит по-русски в родительном падеже. Например: -цинка, -кобальта, -железа и т.д.
- В комплексных анионах комплексообразователь называют по-латыни в именительном падеже, заменяя окончание на -ат. Названия некоторых комплексообразователей анионов указано в таблице 3.3. От латинского названия элемента отличаются названия только двух комплексообразователей – ртути и сурьмы.

Таблица 3.3 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

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

Примеры названий комплексных соединений:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ сульфат тетрааквамеди (+2),

$[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ пентакарбонилмарганец (V),

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (+3) калия.

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 – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$,
- анионные, содержащие комплексный анион – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- нейтральные, представляющие собой молекулу – $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

По принадлежности к классу неорганических соединений:

- кислоты – $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$,
- основания – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$,
- соли – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

По названию лигандов:

- аквакомплексы, включающие молекулы воды в координационной сфере – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$,
- 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;
- макроциклические и хелатные, содержащие полидентатные лиганды.

По числу центральных атомов:

- одноядерные, включающие один атом комплексообразователя;
- многоядерные, содержащие два и более атомов комплексообразователей, связанных между собой.

Аквакомплексы образуются при растворении безводных солей в воде: $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Кристаллизация из раствора приводит к формированию *кристаллогидратов*.

✓ **Кристаллогидраты** – твёрдые вещества, содержащие молекулы воды, встроенные в кристаллическую решетку.

Практически все вещества в твёрдом состоянии образуют гидраты, состав которых может меняться в зависимости от разных факторов, например, влажности и температуры. Для многих кристаллогидратов стехиометрический состав известен и стабилен. Его отражают с помощью химических формул, в которых указывают число молекул воды, присоединяющихся к молекуле вещества, через точку: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом вода участвует в комплексообразовании и часто выступает в роли лиганда.

Кристаллогидраты сульфатов некоторых тяжелых металлов содержат количество молекул воды превышающее координационное число. Дополнительные молекулы могут присоединяться к лигандам за счёт водородных связей, формируя внешнюю сферу комплекса (рис 3.6).

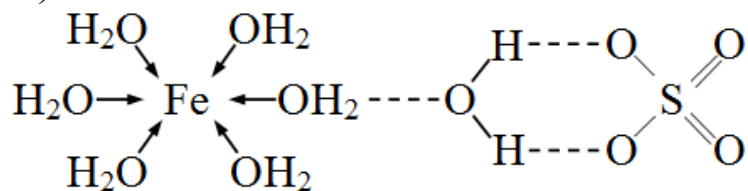


Рисунок 3.6 Строение кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Значение комплексных соединений

Одним из важнейших средств производства в сельском хозяйстве является почва, выступающая в роли предмета и орудия труда в растениеводстве. Основу почвы (до 97% мас.) составляют минеральные вещества, многие из которых имеют кристаллическое строение. В почвах и почвообразующих породах одними из самых распространённых первичных минералов являются **полевые шпаты** (*алюмосиликаты*), содержащие в своём составе комплексные анионы алюминия и кремния: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Атомы комплексообразователей формируют координационные сферы из атомов кислорода: кремний

– тетраэдрическую, алюминий – октаэдрическую, которые чередуясь образуют слоистую структуру (рис.3.7).

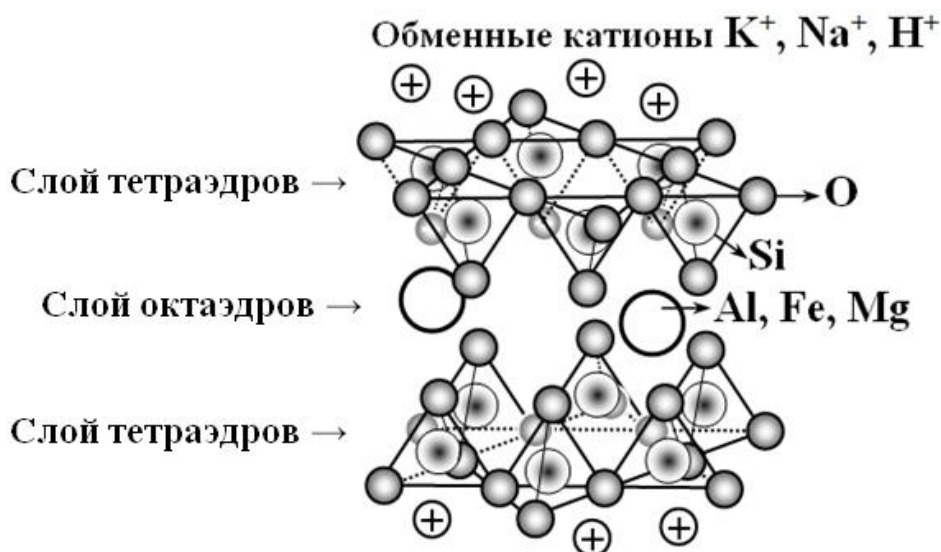


Рисунок 3.7 Кристаллическая решетка алюмосиликата

Кроме алюминия минералы могут содержать атомы других комплексообразователей, например, Fe, Mg, Ca и др.. Заряд координационной сферы компенсируется во внешней сфере катионами K⁺, Na⁺ или H⁺. Таким образом, комплексообразование играет значительную роль в формировании кристаллической структуры большинства природных минералов.

Многие комплексные соединения обладают характерной яркой окраской. Например [Fe(SCN)₆]³⁻ – кроваво-красного цвета, аквакатионы [Ni(H₂O)₄]²⁺ – зеленого, [Co(H₂O)₄]²⁺ – розового, [Cu(H₂O)₄]²⁺ – синего цвета. Многие аммиакаты, ацидокомплексы также имеют характерный цвет. Эта особенность используется в **аналитической химии** при проведении *качественного* систематического анализа катионов и анионов в растворе.

Хелатные лиганды, большинство из которых имеют органическую природу, способны образовывать очень прочные комплексы с переходными металлами. Это свойство используют в химическом анализе для *количественного* определения самых разнообразных элементов. Так как реакция комплексообразования протекает стехиометрично, то применение закона эквивалентов позволяет по точно известному количеству хелатирующего реагента (комплексона) найти количество вступивших с ним в реакцию катионов определяемого металла. Этот принцип лежит в

основе методик титриметрического анализа, которые носят название комплексонометрии.

Образование хелатов широко используют при выделении и очистке платиновых металлов, золота, серебра, никеля, кобальта, меди, а также в процессах разделения редкоземельных элементов, щелочноземельных металлов и в ряде других технологических процессов.

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 макроциклическим порфириновым лигандом (рис. 3.8а). В растениях хромопласты содержат **хлорофилл**, являющийся зелёным пигментом растений, ответственным за фотосинтез, представляет собой магниевый комплекс с порфиринами (рис. 3.8б).

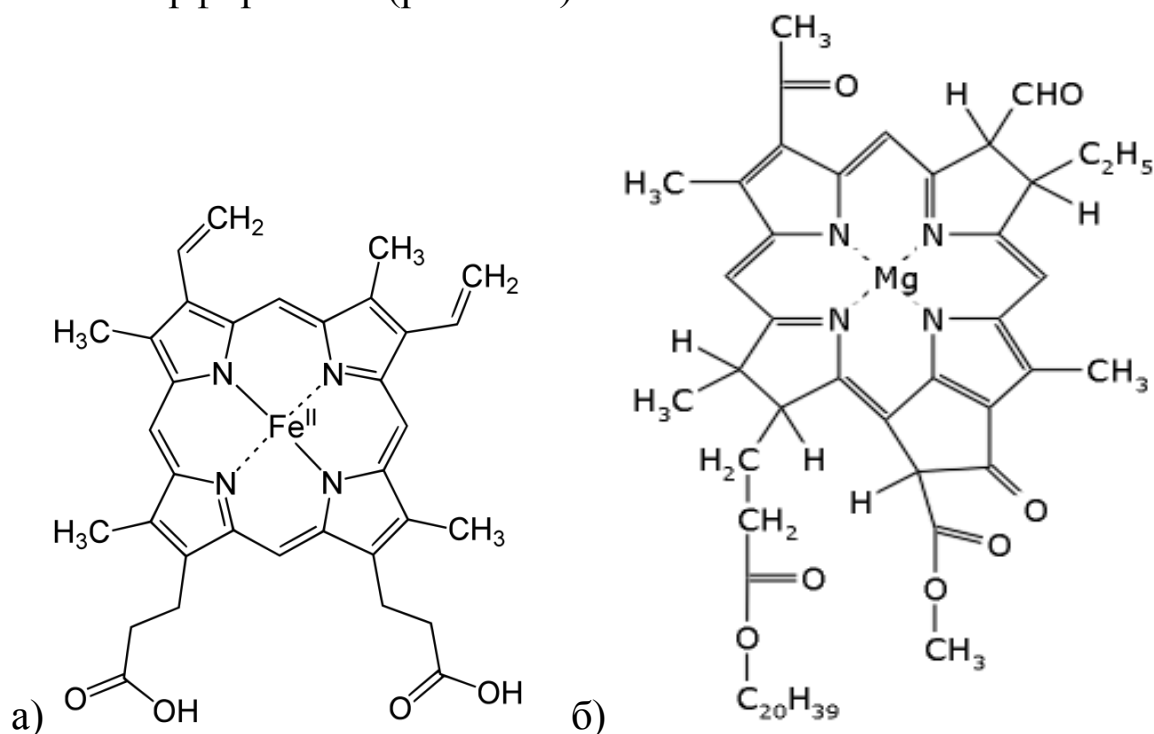


Рисунок 3.8 Структура гема крови (а) и хлорофилла (б).

Важнейшие процессы жизнедеятельности растений и животных, такие как дыхание, фотосинтез, биологическое окисление, ферментативный катализ протекают с участием ком-

плексных соединений. Многие лекарственные препараты содержат комплексы металлов. Например, инсулин – комплекс Zn, витамин В₁₂ – комплекс Co, платинол – комплекс Pt и т.д.

Строение и свойства биоактивных комплексных соединений изучаются новым разделом химии – *бионеорганической химией*. Установлено, что комплексообразование с участием металлов играет исключительно важное значение для передачи наследственной информации, деятельности нервной системы, а также фиксации атмосферного азота и минерального питания растений.



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 3

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 группой 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.	Укажите координационное число 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) _____	
5.	Какое из соединений является кристаллогидратом:	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) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	
6.	Какие из комплексных ионов обладают октаэдрической конфигурацией:	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) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 3

1. Какие соединения называют комплексными или координационными? В чем особенность строения комплексных (координационных) структур?

2. Назовите основные положения координационной теории Вернера. Дайте определение понятий: внутренняя и внешняя сфера, комплексообразователь, лиганд, координационное число.

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. Назовите основные типы лигандов. Что такое дентатность? Какие лиганды называют хелатными и макроциклическими? В чём заключается хелатный и макроциклический эффект?

5. Какие элементы обладают наибольшей комплексообразующей способностью? Как заряд и размер иона влияют на его комплексообразующую способность?

6. Какие факторы влияют на координационное число? Назовите конфигурации координационной сферы соответствующие КЧ равным 2, 4, 6, 8.

7. Приведите классификацию комплексных соединений по разным признакам. Что такое кристаллогидраты?

8. Каково значение комплексных соединений? Приведите примеры комплексных соединений, обладающих биологической активностью.

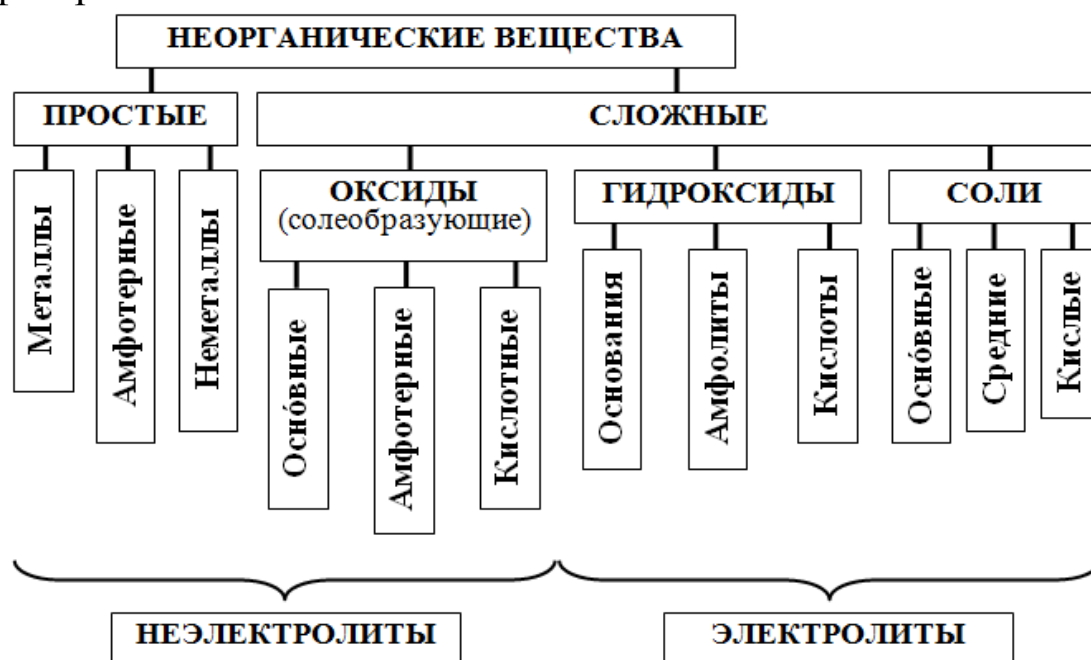


4 КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Все вещества делят на простые и сложные.

- ✓ **Простые вещества** состоят из атомов одного элемента. По химическим свойствам среди простых веществ можно выделить металлы, неметаллы и амфотерные элементы (или металлоиды).
- ✓ **Сложные вещества** состоят из атомов разных элементов. К сложным веществам относятся как неорганические, так и органические соединения.

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, а неметаллов – кислотными свойствами. Соединения амфотерных элементов могут проявлять амфотерные свойства.



Оксиды это бинарные соединения элементов с кислородом, а 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.

Между собой оснóвные 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, а также *оснóвные* и *кислые соли* – продукты 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.

4.1 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 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 С, графит С, красный фосфор Р, кремний Si, благородные газы и др.), так и молекулярное строение (водород H_2 , кислород O_2 , озон O_3 , азот N_2 , белый фосфор P_4 , фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 , иод I_2 , сера S_8 и др.). При этом для одного элемента могут существовать *аллотропные модификации*, отличающиеся друг от друга разным составом и строением, например, кислород O_2 и озон O_3 , красный Р и белый P_4 фосфор. Для углерода в настоящее время известно 9

аллотропных модификаций, самые известные из них алмаз и графит. В твердом состоянии для неметаллов характерно образование между атомами ковалентных неполярных связей. Поэтому твердые неметаллы хрупкие, не проводят тепло и электрический ток (за исключением графита). 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.

Примеры реакций, характеризующих химические свойства металлов и амфотерных элементов:

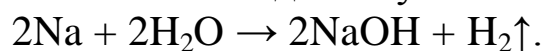
1). Элементы, проявляющие металлические свойства, вступают в реакции с неметаллами-окислителями, например:



2). Активные металлы, стоящие в ряду напряжения металлов (см. приложение, табл. 4) до водорода, вытесняют водород из кислот*. Например:

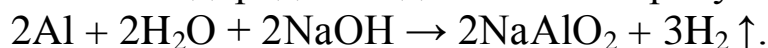


3). Наиболее активные металлы, стоящие в ряду напряжений до магния взаимодействуют с водой, вытесняя водород:



* С азотной кислотой реакция протекает иначе.

Малоактивные металлы, проявляющие амфотерность, способны вытеснять водород из воды только в присутствии щелочи:

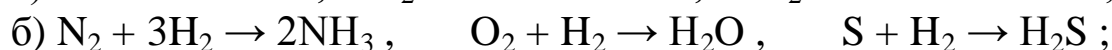
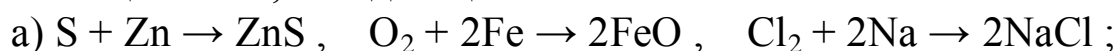


4). Более активные металлы замещают менее активные в их оксидах и солях, например:

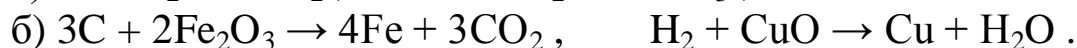


Примеры реакций, характеризующих химические свойства неметаллов:

1). Неметаллы (галогены, O_2 , O_3 , N_2 , S и др.) проявляют свойства окислителей в реакциях с: а) металлами, б) водородом, в) сложными веществами, обладающими восстановительной активностью:



2). Неметаллы (H_2 , C , Si , P и др.) способны проявлять свойства восстановителей с: а) простыми, б) сложными веществами, обладающими окислительной активностью:



Практически все неметаллы могут выступать как в роли окислителей, так и в роли восстановителей. Это зависит от того, с каким веществом взаимодействует неметалл.

4.2 Оксиды

Оксиды являются одним из самых распространённых видов бинарных соединений. При этом отличительной чертой их является наличие в молекуле кислорода.

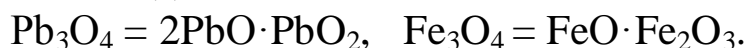
✓ **Оксиды** – это сложные вещества, состоящие из атомов двух видов, один из которых кислород в степени окисления -2.

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: CO , NO , N_2O , 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, CrO – основной оксид, Cr₂O₃ – амфотерный, CrO₃ – кислотный). Многие оксиды, например Pb₃O₄, Fe₃O₄, содержащие элемент в разных степенях окисления, являются двойными оксидами:



Среди оксидов, особенно среди оксидов *d*-элементов, много нестехиометрических соединений.

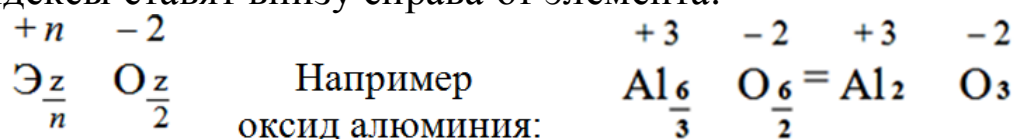
Для названия веществ используют разные виды номенклатуры: научную номенклатуру, традиционную (или полусистематическую) и тривиальную. Правила научной номенклатуры были сформулированы в 1961г. на Международном съезде IUPAC. По отношению к неорганическим веществам чаще используют традиционную номенклатуру, 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:



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.



В таблице 4.1 приведены названия некоторых наиболее распространённых оксидов.

Таблица 4.1 Тривиальные, устаревшие и традиционные названия оксидов

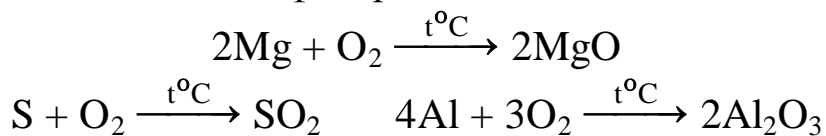
Формула	Тривиальное, устаревшее название	Традиционное название
CO	угарный газ, окись углерода	оксид углерода (II)
CO ₂ CO ₂ (тв)	углекислый газ сухой лёд (-78,5 °C)	оксид углерода (IV)
N ₂ O	веселящий газ, закись азота	оксид азота (I)
NO ₂	бурый газ, двуокись или диоксид азота	оксид азота (IV)
SO ₂	сернистый газ (ангидрид)	оксид серы (IV)
SO ₃	серный газ (ангидрид)	оксид серы (VI)
SiO ₂	кремнезём, песок, кварц	оксид кремния (IV)
Al ₂ O ₃	глинозём (основная его часть)	оксид алюминия
P ₂ O ₅	фосфорный ангидрид	оксид фосфора (V)
CaO	жжёная (негашёная) известь	оксид кальция
MgO	жжёная магнезия	оксид магния
Fe ₂ O ₃	красный железняк	оксид железа (III)
Fe ₃ O ₄ или FeO·Fe ₂ O ₃	железная окалина, сурик железный	—
ZnO	цинковые белила, окись цинка	оксид цинка
TiO ₂	титановые белила, двуокись титана	оксид титана
CuO	окись меди	оксид меди (II)
MnO ₂	пиролюзит, двуокись марганца	оксид марганца (IV)
PbO ₂	пероксид или перекись свинца	оксид свинца (IV)

Способы получения и свойства оксидов

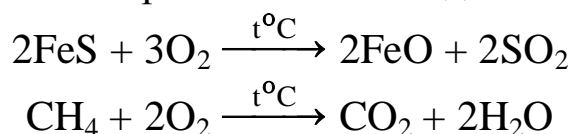
✓ Способы получения:

1. Окисление простых веществ. Многие простые вещества непосредственно вступают в реакцию с кислородом. При окисле-

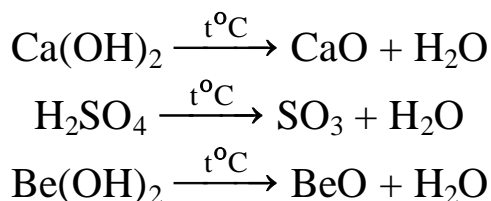
нии металлов образуются оснóвные, неметаллов – кислотные, амфотерных веществ – амфотерные оксиды.



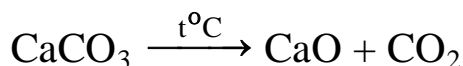
2. Окисление сложных веществ. Горение сложных веществ часто сопровождается образованием оксидов:



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.



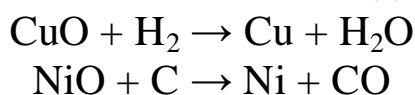
При термическом разложении солей образуются кислотный и основной оксиды.

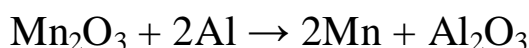


Физические свойства. Все оснóвные и амфотерные оксиды при н.у. находятся в твердом состоянии, чаще нерастворимы в воде и обладают характерной окраской. Кислотные оксиды могут существовать при н.у. как в твердом, так и в жидком или газообразном состояниях: P_2O_5 – твердый, SiO_2 – твердый, CO_2 – газообразный, SO_3 – жидкий. К воде оксиды относятся по-разному: P_2O_5 – растворимый, SiO_2 – нерастворимый.

✓ **Химические свойства оксидов:**

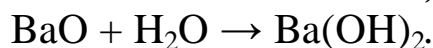
1. Взаимодействие оксидов с простыми веществами носит окислительно-восстановительный характер, так например, вещества, обладающие выраженной восстановительной активностью, способны восстанавливать металл из оксида:



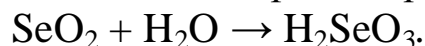


2. Взаимодействие оксидов с водой. Эта реакция протекает только при условии образования растворимого основания или растворимой кислоты по схемам:

Основный оксид + вода → щелочь



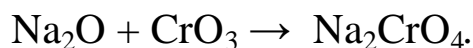
Кислотный оксид + вода → растворимая кислота



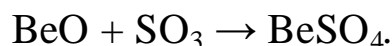
Амфотерные оксиды с водой не реагируют.

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

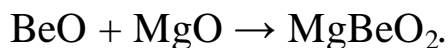
Основный оксид + кислотный оксид → соль



Амфотерный оксид + кислотный оксид → соль

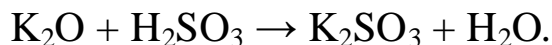


Амфотерный оксид + основной оксид → соль

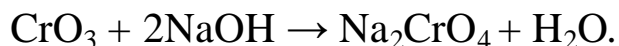


4. Взаимодействие оксидов с кислотами и основаниями приводит к образованию солей и молекул воды:

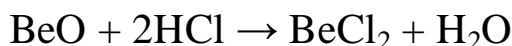
Основный оксид + кислота → соль + вода



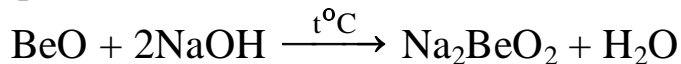
Кислотный оксид + основание → соль + вода



Амфотерный оксид + кислота → соль + вода.

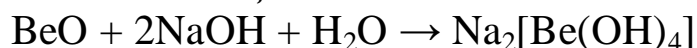


Амфотерный оксид + основание $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$ соль + вода.



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 4.1

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) ЭO_2 в) ЭO_3 г) $\text{Э}_2\text{O}_5$		
2.	К основным оксидам относятся оба соединения ...	а) CuO и Al_2O_3 б) CO_2 и K_2O в) SO_2 и Cl_2O_7 г) CaO и Na_2O		
3.	Оксиды ZnO и P_2O_5 являются ...	а) основным и кислотным б) кислотным и амфотерным в) амфотерным и кислотным г) основным и амфотерным		
4.	При взаимодействии оксидов CaO и Cl_2O_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) CrO_2 б) CrO в) Cr_2O_3 г) CrO_3		
6.	В реакцию с водой не вступает каждый из оксидов ...	а) CaO и CO_2 б) SiO_2 и Li_2O в) N_2O_5 и BaO г) MgO и CuO		
7.	Укажите оксид, взаимодействующий и с кислотой, и с основанием ...	а) BeO б) SiO_2 в) CO г) K_2O		
8.	С хлороводородной кислотой взаимодействуют оба оксида ...	а) SrO и K_2O б) CO_2 и NO в) MgO и P_2O_5 г) Al_2O_3 и CO		
9.	Укажите тривиальные названия веществ: 1) CO_2 2) CaO 3) SiO_2 4) Al_2O_3	а) глинозём б) песок в) жжёная известь г) углекислый газ		
	1	2	3	4

4.3 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.

4.3.1 Основания

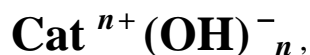
К основаниям относятся гидроксиды, состоящие из атомов типичных металлов и одной или нескольких гидроксогрупп (OH^-).

✓ **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 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и многокислотные. По растворимости основания делят на растворимые (*щелочи*) и нерастворимые. К щелочам не относят слабое растворимое основание – гидроксид аммония NH_4OH .

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; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – 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 зарядом катиона ($n+$). Если гидроксогрупп несколько, то она заключается в круглые скобки, а выравнивающий заряды индекс ставится справа внизу за скобками:



где Cat^{n+} – катион, например металла. Формула гидроксида магния выглядит так: $\text{Mg}^{2+}(\text{OH})_2$.

Помимо традиционных, по отношению к некоторым основаниям, в практике часто применяют тривиальные названия. В таб-

лице 4.2 приведены тривиальные названия некоторых наиболее распространённых оснований.

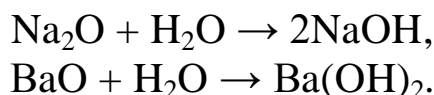
Таблица 4.2. Тривиальные названия оснований

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

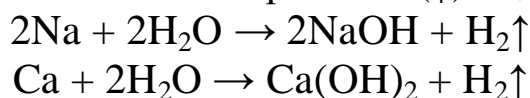
Способы получения и свойства оснований

✓ Способы получения:

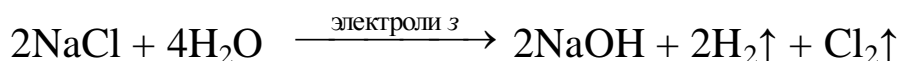
1. Взаимодействие основных оксидов с водой протекает только в случае образования растворимого основания, поэтому это способ получения щелочей.



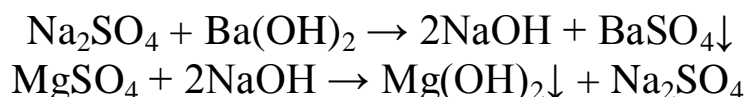
2. Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой с выделением газообразного (\uparrow) водорода.



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 твёрдыми веществами. Щёлочи – это белые кристаллические вещества, мылкие на ощупь, вызывающие сильные ожоги при попадании на кожу. Поэтому они называются «едкими». При работе со щелочами необходимо соблюдать определённые правила и использо-

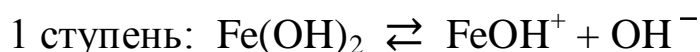
вать индивидуальные средства защиты (очки, резиновые перчатки, пинцеты и др.). Если щёлочь попала на кожу необходимо промыть это место большим количеством воды до исчезновения мылкости, а затем нейтрализовать раствором борной кислоты.

✓ **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:



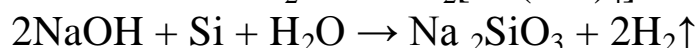
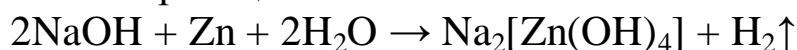
В результате электролитического распада молекул оснований в их водных растворах наблюдается избыток гидроксид анионов, что влияет на окраску индикаторов. В щелочных растворах:

фенолфталеин – малиновый

лакмус – синий

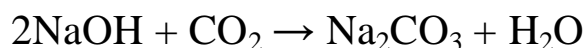
метиловый оранжевый – желтый

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

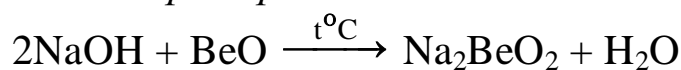


3. Взаимодействие с кислотными и амфотерными оксидами для оснований протекает по схемам:

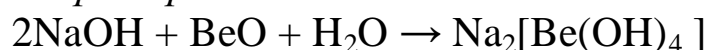
Основание + кислотный оксид → соль + вода



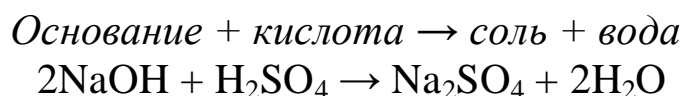
Основание + амфотерный оксид $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$ соль + вода.



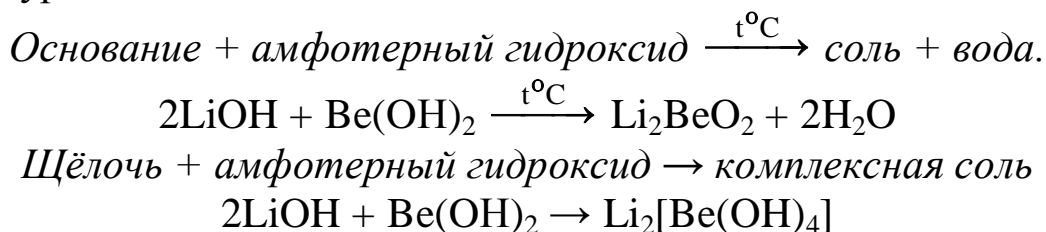
Щелочь + амфотерный оксид + вода → комплексная соль



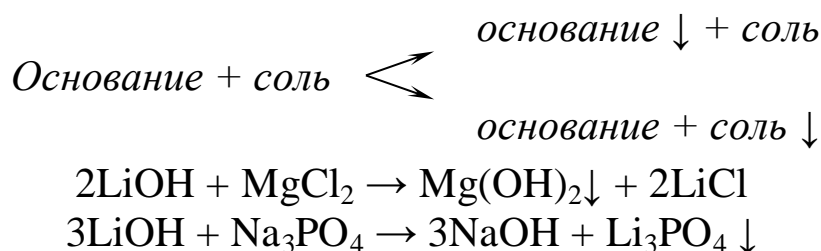
4. Взаимодействие оснований с кислотами с образованием соли и воды называется **реакцией нейтрализации** и протекает по схеме:



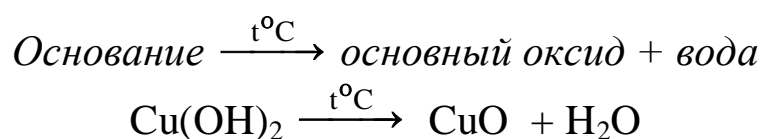
5. Взаимодействие с амфотерными гидроксидами может протекать как в расплаве, так и в водном растворе при комнатной температуре.



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:



4.3.2 Кислоты

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

✓ **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 (H₂SO₄),

трехосновные (H_3PO_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: 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: H_2SO_4 – серная кислота,
 H_3AsO_4 – мышьяковая кислота,
 H_2SiO_3 – кремниевая кислота.

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

Например: H_2SO_3 – сернистая кислота,
 H_3AsO_3 – мышьяковистая кислота,
 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;
 HCl^{+1}O – хлорноватистая кислота.

Иногда в молекулах кислородсодержащих 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 An^{m-} – анион кислотного остатка.

Традиционные и тривиальные (указаны в скобках) названия важнейших кислот и их анионов* приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Названия важнейших кислот и их анионов

Формула	Название кислоты	Формула	Название аниона
HF	фтороводородная (плавиковая)	F^-	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl^-	хлорид
HBr	бромоводородная	Br^-	бромид
HI	иодоводородная	I^-	иодид
H_2S	сероводородная	S^{2-}	сульфид
HCN	циановодородная (синильная)	CN^-	цианид
HN^{+5}O_3	азотная	NO_3^-	нитрат
HN^{+3}O_2	азотистая	NO_2^-	нитрит
$\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$	серная (купоросное масло)	SO_4^{2-}	сульфат
$\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$	сернистая	SO_3^{2-}	сульфит
H_2CO_3	угольная	CO_3^{2-}	карбонат

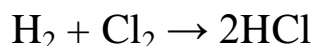
* Особенности номенклатуры анионов кислот будут разобраны в разделе 4.4.

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

Способы получения и свойства кислот

✓ Способы получения:

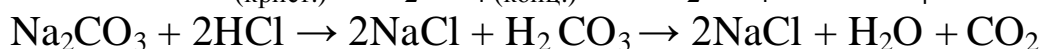
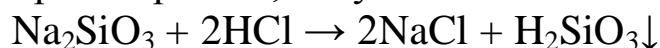
1. Взаимодействие неметаллов с водородом является способом получения летучих водородных соединений, в том числе бескислородных кислот.



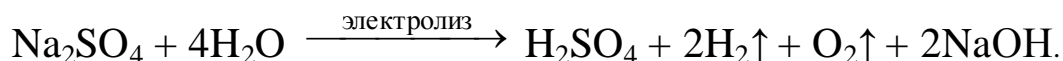
2. Взаимодействие кислотных оксидов с водой с образованием растворимых кислот.



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



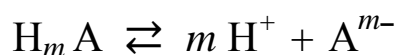
4. Электролиз водных растворов солей:



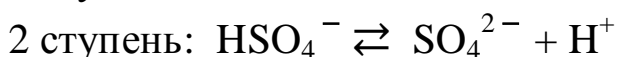
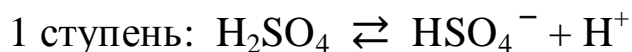
Физические свойства. Большинство неорганических кислот при н.у. находятся в жидком состоянии, смешиваются с водой в любых соотношениях и затвердевают при низких температурах. Кремниевая и борная кислоты – твердые вещества, нерастворимые в воде. Некоторые кислоты, такие как H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , существуют только в водном растворе. Гидратированные анионы некоторых кислот окрашены в характерные цвета. Наконец, такие кислоты, как HF , HCl , HBr , HI , H_2S , HCN , HNO_3 , CH_3COOH , 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

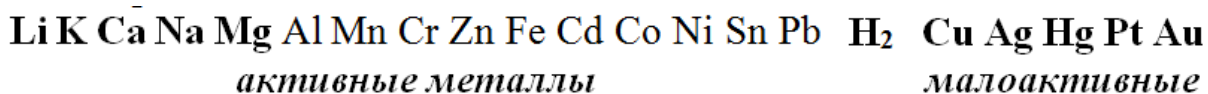
лакмус – красный

метиловый 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.

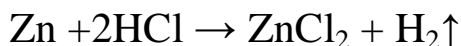
а) Кислоты, чьи кислотные остатки не проявляют ярко выраженной окислительной активности, реагируют только с металлами, способными восстанавливать катионы водорода. Такие ме-

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



Реакция протекает по схеме:

Кислота + активный металл → соль + водород ↑

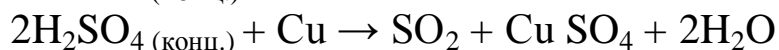
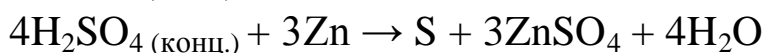
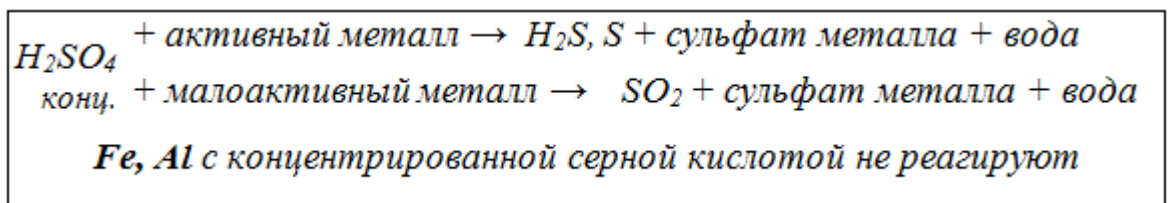
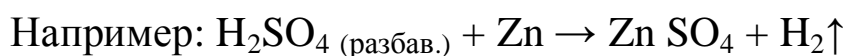
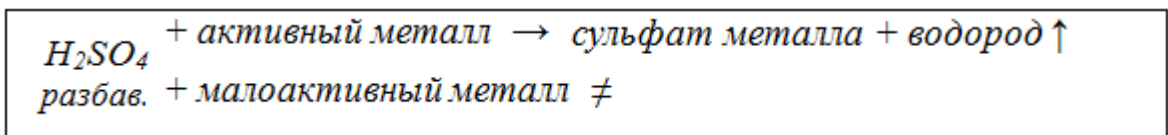


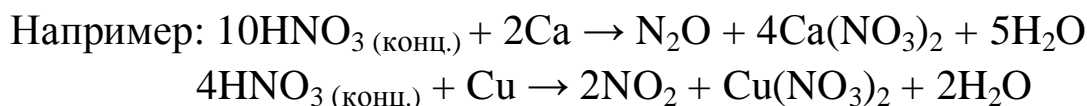
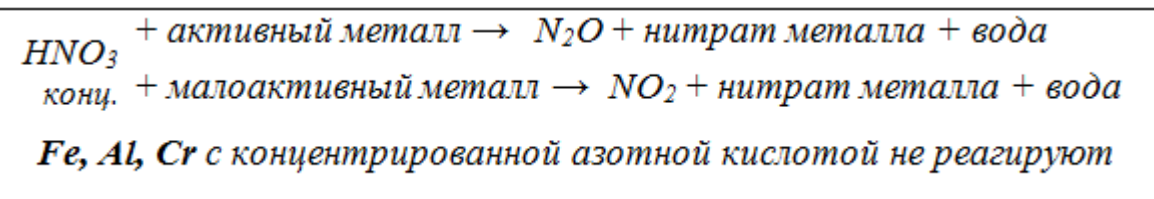
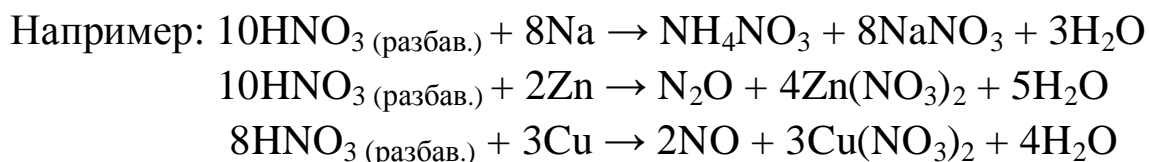
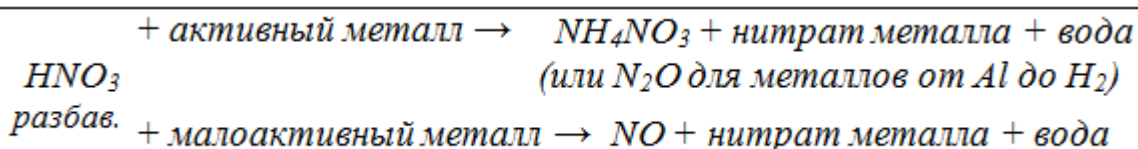
Щелочные и щелочноземельные металлы, как наиболее активные и способные вытеснять водород из воды, с водными растворами кислот взаимодействуют в две стадии, например:



✓ **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:

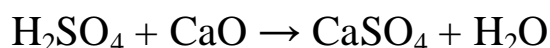




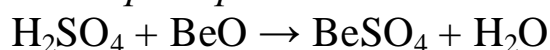
✓ При взаимодействии азотной кислоты любой концентрации и концентрированной серной кислоты с металлами водород никогда не выделяется.

3. Взаимодействие кислот с оксидами протекает по схемам:

Кислота + основной оксид \rightarrow соль + вода

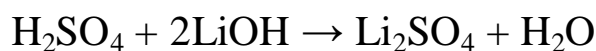


Кислота + амфотерный оксид \rightarrow соль + вода

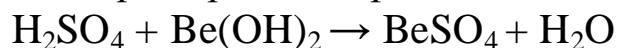


4. Нейтрализация кислот основаниями и амфолитами с образованием соли и воды.

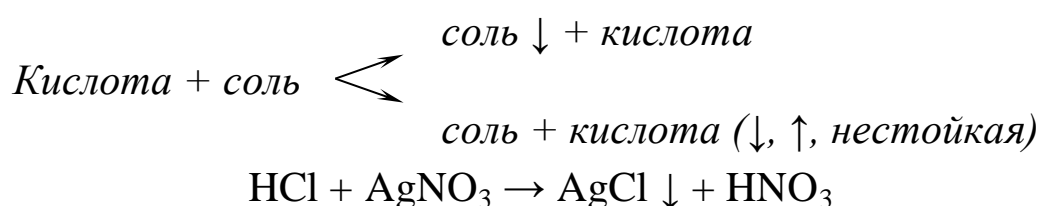
Кислота + основание \rightarrow соль + вода

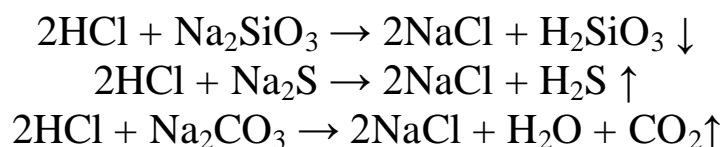


Кислота + амфотерный гидроксид \rightarrow соль + вода

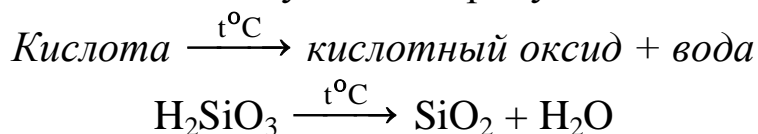


5. Взаимодействие кислот с солями протекает по типу реакций обмена и должно сопровождаться образованием труднорастворимых, летучих или нестойких продуктов:

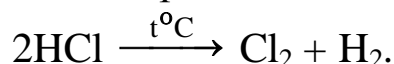




5. Термическое разложение кислот. При нагревании кислородсодержащих кислот получают продукты:



Бескислородные кислоты распадаются на простые вещества:



Кислоты-окислители разлагаются сложнее:



4.3.3 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 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$).

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

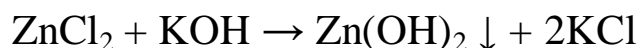
Так же как и основания амфотерные гидроксиды классифицируют по числу гидроксогрупп – кислотности. Все амфотерные гидроксиды плохо растворяются в воде.

Номенклатура и составление формул амфотерных гидроксидов такие же как у оснований (см. раздел 4.3.1)

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:

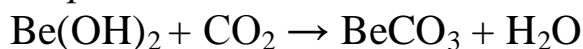


где Э – амфотерный элемент. Например:



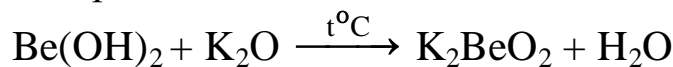
2. Взаимодействие амфотерных гидроксидов с кислотными оксидами.

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

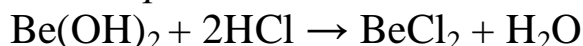


Амфотерный гидроксид + основной оксид + H₂O → комплексная соль



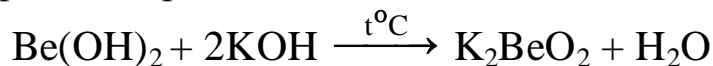
4. Взаимодействие амфолитов с кислотами.

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

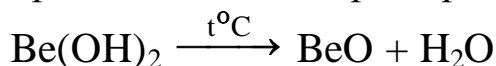


Амфотерный гидроксид + щёлочь → комплексная соль



6. Термическое разложение амфотерных гидроксидов.

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





ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА
по теме 4.3

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Только щёлочи расположены в ряду ...	а) $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, LiOH б) KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH в) CsOH , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ г) KOH , $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$
2.	Только кислоты расположены в ряду...	а) CuSO_4 , CuOHCl , HCl б) NH_3 , CH_4 , HBrO_4 в) HBr , H_2Se , PH_3 г) HClO_4 , H_2CrO_4 , H_2SiO_3
3.	Металлом, способным растворяться как в разбавленном растворе H_2SO_4 , так и в растворе 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) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, H_2 б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, N_2O_3 , H_2O в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO_2 , H_2O г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NO , H_2O
7.	Гидроксид цинка реагирует с каждым из веществ ... (несколько вариантов ответа)	а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 б) SiO и Li_2SO_4 в) HNO_3 и CaO г) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и Cu
8.	Комплексная соль образуется в реакции ... (несколько вариантов ответа)	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) HCl

а) соляная кислота

2) NaOH

б) синильная кислота

3) HCN

в) едкий натр

4) NH₄OH

г) нашатырный спирт

1	2	3	4

4.4 Соли

Соли – это сложные вещества, состоящие из основного и кислотного остатков.

- ✓ **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 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: NaCl – хлорид натрия; Fe_2S_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.

*Кислородосодержащие
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

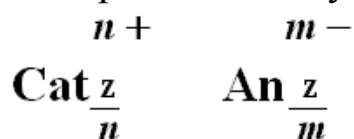
Если в названии кислоты используются приставки «мета», «орто» и другие, то и в названии соли они сохраняются: HPO_3 – метафосфорная кислота, KPO_3 – метафосфат калия; H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, K_3PO_4 – ортофосфат калия.

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; 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 OH^- . Поэтому в названиях основных катионов содержится приставка «гидроксо», если таких групп несколько, то для обозначения их числа используются греческие числительные: ZnOHCl – хлорид гидроксоцинка; FeOH_2SO_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 зарядами ионов.



где Cat^{n+} – катион основного остатка, An^{m-} – анион кислотного остатка, n и m – заряды 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 4.4 приведены тривиальные названия некоторых солей.

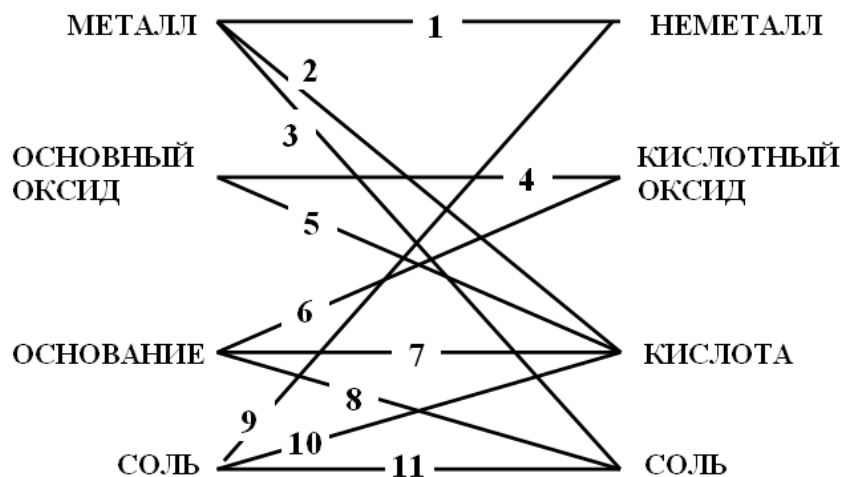
Таблица 4.4. Тривиальные названия солей

<i>Формула</i>	<i>Название вещества</i>
Na_2CO_3	сода кальцинированная
NaHCO_3	сода питьевая
K_2CO_3	поташ
CaCO_3	мел
NaCl	поваренная соль, хлористый натрий
NH_4Cl	нашатырь, хлористый аммоний
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 ₄	железный купорос
KClO ₃	бертолетова соль
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	глауберова соль
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	растворимое или жидкое стекло, канцелярский клей (водн. раствор)
NaNO ₃	натриевая селитра
KNO ₃	калиевая селитра
NH ₄ NO ₃	аммонийная селитра
AgNO ₃	ляпис

✓ Способы получения и свойства солей

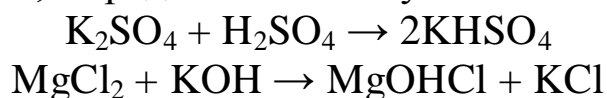
Способы получения средних солей можно проиллюстрировать схемой, в которой классы соединений, взаимодействующие с образованием соли, перечислены справа и слева:



Примеры реакций:

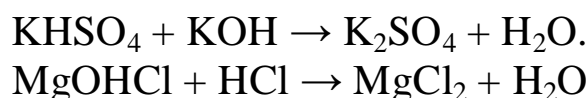
1. $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
2. $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{разбав}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$
3. $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
4. $\text{BaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$
5. $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
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:



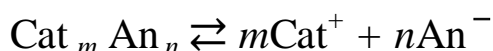
Наоборот, получить среднюю соль из кислой можно добавив основание, а среднюю соль из основной – добавив кислоту.

Например:



✓ Химические свойства солей:

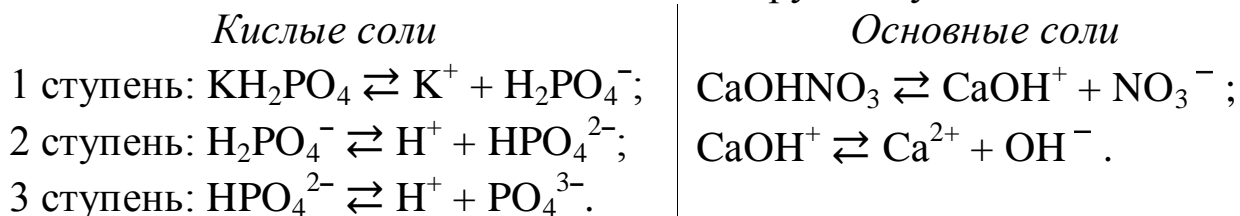
1. Электролитическая диссоциация солей в расплаве или водном растворе протекает с образованием катионов основного остатка и анионов кислотного остатка:



Средние соли диссоциируют в одну степень:

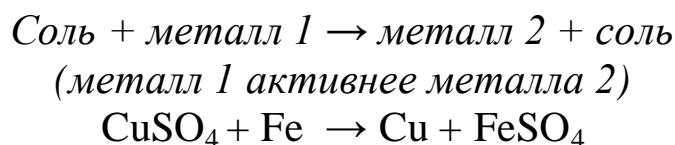


Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:

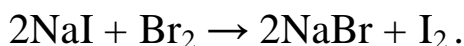


Возможность протекания второй и последующих ступеней диссоциации определяется силой электролитов, образующих кислую или основную соль.

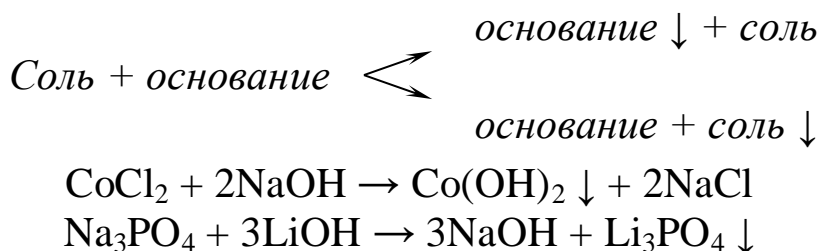
2. Взаимодействие солей с простыми веществами носит окислительно-восстановительный характер. Соли взаимодействуют с металлами, расположенными в ряду напряжений левее, чем металл, входящий в состав соли по схеме:



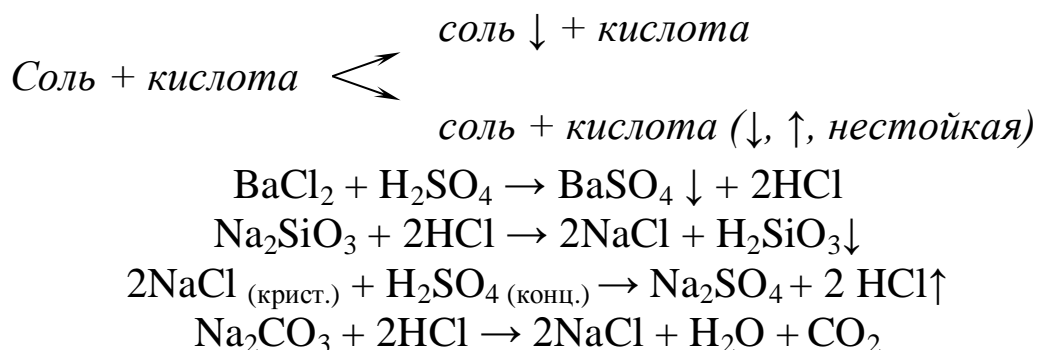
Растворы солей галогеноводородных кислот взаимодействуют с галогенами, проявляющими более сильные свойства окислителей:



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

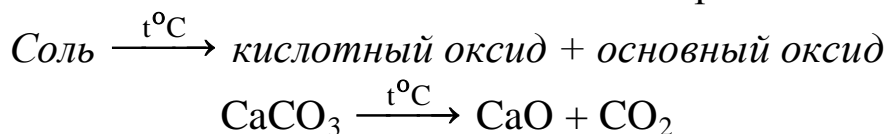


4. Взаимодействие солей с кислотами также является реакцией обмена:

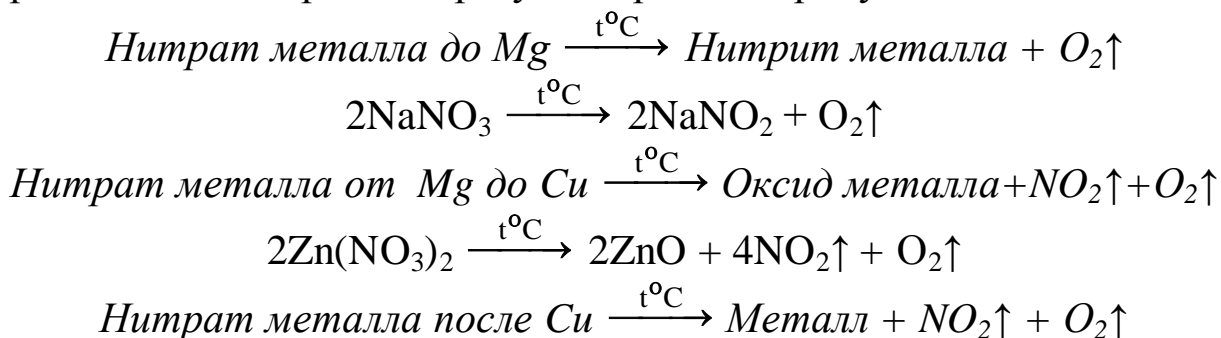


5. Взаимодействие солей друг с другом протекает как реакция обмена с образованием труднорастворимых продуктов (см. 11-й способ получения солей).

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

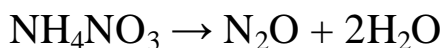


Исключение составляют нитраты. В зависимости от расположения катиона металла соли в ряду напряжений при термическом разложении нитратов образуются разные продукты.





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



При температуре выше 270 °C происходит детонация:



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по теме 4.4

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Только средние соли расположены в ряду ...	а) CuCO_3 , FeOHCl , RbI б) NaBr , KHS , CaH_2 в) AlN , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, LiBrO_4 г) $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, K_2CrO_4 , CaCO_3
2. С образованием соли могут реагировать друг с другом...	а) CaO и FeO б) NO и CO_2 в) Al_2O_3 и CO г) CO_2 и 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 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) CH_3COOH и ZnCl_2 б) SiO_2 и K_2SO_4 в) HNO_3 и Ca(OH)_2 г) Cu и 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) FeCl_2 и Fe(OH)_2 б) FeCl_3 и Fe(OH)_3 в) FeO и Fe(OH)_2 г) FeCl_2 и Fe_2O_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) CO и CaCO_3 б) CO_2 и NaCl в) CO и NaHCO_3 г) CO_2 и H_2CO_3				
10.	В цепочке превращений $\text{Zn} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Zn(NO}_3)_2$ веществами X и Y соответственно являются ...	а) ZnO и $\text{Zn(NO}_3)_2$ б) ZnO и Zn(OH)_2 в) ZnCl_2 и Zn(OH)_2 г) ZnCl_2 и ZnO				
11.	Укажите тривиальные названия веществ: 1) NaCl 2) NaHCO_3 3) $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 4) CaCO_3 5) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6) NH_4NO_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 4

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 для каждого из оксидов: Li_2O , P_2O_5 , BeO .

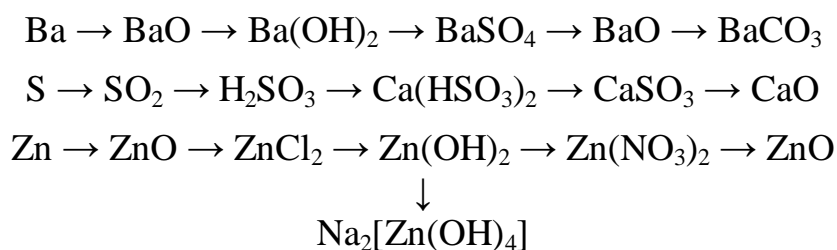
3. Что такое гидроксиды? Какие гидроксиды называют основаниями? Что такое щёлочь? Составьте уравнения реакций, характеризующие химические свойства гидроксида лития.

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.



5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химические превращения исходных веществ (реагентов) в другие вещества (продукты реакции) с изменённым составом протекают при сохранении строения ядер атомов и при участии валентных электронов. Разрушение старых и образование новых химических связей сопровождается перераспределением атомов элементов между участниками реакции и перестройкой их электронных конфигураций.

Разнообразие химических реакций заставляет проводить их классификацию по разным признакам. Так, с формальной стехиометрической точки зрения химические взаимодействия делят на реакции: *соединения, разложения, замещения и обмена*. По степени однородности реакционной смеси можно выделить *гомогенные* реакции, в которых реагенты образуют однородную систему, и *гетерогенные*, где участники реакции находятся в разных агрегатных (фазовых) состояниях. Возможность протекания процессов в разных направлениях позволяет выделить *необратимые* (протекающие в одном направлении) и *обратимые* (протекающие в прямом и обратном направлениях) реакции. По признаку изменения или сохранения степени окисления атомов химические реакции делят на *окислительно-восстановительные*, сопровождающиеся изменением степени окисления участников реакции, и *реакции обмена*, в которых степени окисления не меняются. Природа энергетического эффекта, сопровождающего химическое взаимодействие, позволяет выделить реакции с выделением/поглощением тепла – *термохимические*, поглощением/испусканием света – *фотохимические*, протекающие при участии электрического тока – *электрохимические*.

Для химических процессов в первую очередь характерно изменение состава веществ, превращающихся друг в друга так, что масса элементов в составе реагентов и продуктов сохраняется. Вместе с выполнением закона сохранения массы выполняется и закон сохранения энергии, которая также участвует и претерпевает различные превращения при протекании химических процессов.

5.1 Энергетика химических реакций

Закономерности протекания реакций и энергетические превращения, которые сопровождают химические взаимодействия, изучаются *физической химией*, разделами которой, в частности, являются: *химическая термодинамика*, *химическая кинетика*, *термохимия*, *фотохимия*, *электрохимия* и др.

Энергетические превращения, сопровождающие химические процессы, изучаются в рамках раздела – *химическая термодинамика*. Она позволяет определять направление и полноту протекания самопроизвольных химических и биохимических процессов, а также затраты энергии, необходимые для осуществления тех реакций, которые самопроизвольно идти не могут.

В термодинамике существует два подхода: макроскопический, рассматривающий систему из большого числа частиц (атомов, молекул, ионов) в целом, и микроскопический, использующий теорию вероятности для учёта свойств отдельных микроскопических объектов.

- ✓ **Термодинамическая система** представляет собой объект, состоящий из достаточно большого числа структурных единиц и отделённый от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

При протекании различных процессов система и окружающая среда могут обмениваться массой и энергией. В термодинамике все системы делятся на три вида:

- **открытые** системы способны обмениваться с внешней средой и энергией, и веществом;
- **закрытые** системы обмениваются с внешней средой только энергией, но не веществом;
- **изолированные** системы – обмен ни веществом, ни энергией с окружающей средой не возможен.

Большинство природных систем являются открытыми и свободно обмениваются с окружающей средой энергией и массой. Примером закрытой системы может служить герметично закрытый сосуд, обменивающийся с внешней средой энергией (тепловой, световой, электрической и т.д.), внутри которого протекает исследуемый процесс. Создать изолированную систему

сложнее, так как следует исключить энергетический обмен с внешней средой. В качестве примера можно привести герметичный термос, полностью изолированный от окружающей среды.

Для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой используются знаки «+» и «-». Количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+», а отданное – знаком «-».

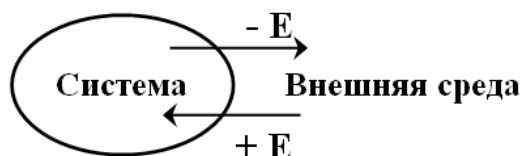


Рисунок 5.1 Обмен энергией (E) между системой и внешней средой

Описание состояния системы и протекающих в ней процессов проводят с использованием параметров состояния (давление, температура, объём, количество вещества и др.) и функций состояния системы. Используя физические законы и математический аппарат химическая термодинамика позволяет прогнозировать направление и глубину протекания процессов в различных системах.

Подробное описание основ химической термодинамики в данном пособии не предусмотрено. Остановимся на краткой характеристике тепловых и фотохимических превращений, сопровождающих протекание химических реакций.

5.1.1 Термохимические реакции

Процессы жизнедеятельности на Земле в значительной степени обусловлены трансформацией солнечной энергии растениями в биогенные вещества – белки, жиры, углеводы. Накопленная таким образом энергия расходуется животными в ходе метаболизма. Понимание взаимосвязи химических превращений и энергетических процессов в организме возникло во второй половине XVIII века. Проводя калориметрические измерения Антуан Лавуазье и Пьер Лаплас пришли к выводу, ставшему в итоге одной из основ формулировки закона сохранения энергии:

- ✓ **Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком.**
- ✓ **Тепловым эффектом процесса Q называется количество выделенной или поглощённой системой теплоты.**

Тепловой эффект обычно выражают в ккал или кДж на один моль вещества. В термохимии выделенное системой тепло рассматривается как один из продуктов реакции и имеет положительный знак, а поглощённое тепло, как один из расходующихся реагентов – отрицательный знак.

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**.

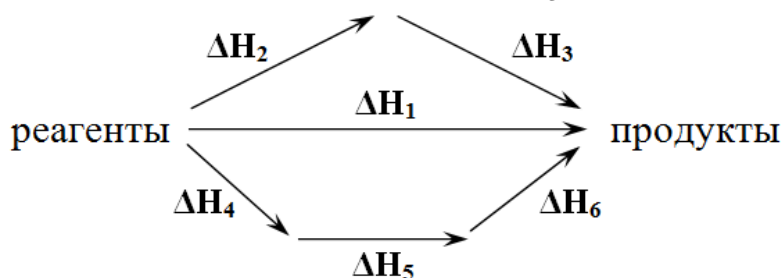
Например: $\text{CaCO}_3(\text{т}) \rightarrow \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) - Q$, где тепловой эффект $Q < 0$.

Термодинамической характеристикой, отражающей энергетические превращения в химических реакциях, является **энтальпия H** (от греч. *enthálpō* – нагреваю) – *тепловая функция, характеризующая теплосодержание химической системы при постоянном давлении*. Проще говоря, энтальпия – это та энергия системы, 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 ΔH 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. Для процесса, протекающего по разным путям, изменение энтальпии ΔH_1 складывается из тепловых эффектов стадий и не зависит от их числа: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$.



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

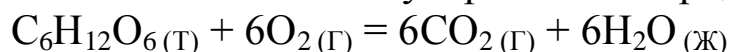
- ✓ Из закона Гесса следует, что если из суммарного теплосодержания продуктов реакции (суммы молярных энтальпий всех продуктов) вычесть суммарное теплосодержание реагентов (суммы молярных энтальпий всех реагентов), то разница будет соответствовать тепловому эффекту реакций.

Стандартная молярная теплота образования (ΔH_f°) – это изменение энтальпии при образовании 1 моля вещества в стандартных условиях (101,3 кПа и 298° К) из простых веществ. В физико-химических справочниках можно найти значения ΔH° образования многих веществ в стандартных условиях. Используя закон Гесса и табличные данные в соответствии с формулой 5.1 вычисляют тепловые эффекты реакций:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = \Sigma[\Delta H_f^\circ(\text{продуктов})] - \Sigma[\Delta H_f^\circ(\text{реагентов})] \quad (5.1)$$

При суммировании значения ΔH_f° для каждого вещества умножают на стехиометрический коэффициент, стоящий в термохимическом уравнении реакции.

В качестве примера вычислим тепловой эффект реакции полного окисления глюкозы молекулярным кислородом.



Энтальпия этой важной с точки зрения биологии реакции в термодинамических таблицах отсутствует, однако в справочниках есть значения: $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1260$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286$ кДж/моль, $\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0$ (так как O_2 простое вещество). Подставим данные в формулу 5.1:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = (6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6),$$

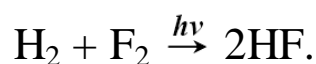
$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = (6 \cdot (-393) + 6 \cdot (-286)) - (-1260) = -2814 \text{ (кДж/моль)}.$$

Полученный результат $\Delta H^\circ < 0$ показывает, что реакция окисления глюкозы имеет экзотермический эффект. Действительно, при метаболизме в организме животных углеводы являются важным источником энергии. Обратное превращение, взаимодействие CO_2 и H_2O с образованием углеводов, осуществляется в растительных организмах при фотосинтезе и требует затрат энергии, то есть является эндотермической. Следует отметить, что большая часть энергии при фотосинтезе поглощается в виде света.

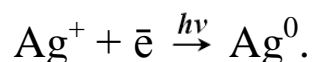
5.1.2 Фотохимические реакции

- ✓ Химические реакции, протекающие под воздействием электромагнитных излучений (света), называются **фотохимическими**.

Например, при смешении газов водорода и фтора в темноте реакция не проходит, однако при освещении системы она идет со взрывом:



При засвечивании фотопленок проходит реакция восстановления серебра, в результате которой образуется черный осадок высокодисперсного серебра:



Поглощение света необходимо для протекания реакции фотосинтеза, которая будет далее подробно рассмотрена.

Качественно фотохимические реакции подчиняются закону Гроттгуса-Дрейпера: «Химические превращения вещества мо-

жет вызывать только тот свет, который этим веществом поглощается». Далее Бунзеном было установлено, что химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его действия.

В результате обобщения всех этих закономерностей Вант-Гоффом в 1904 г. был установлен закон:

- ✓ **Количество химически изменённого вещества прямо пропорционально количеству поглощённой веществом световой энергии.**

$$m = k w \tau,$$

где m – количество прореагировавшего вещества, w – мощность светового потока, τ – время (произведение $w\tau$ – световая энергия), k – коэффициент, зависящий от природы вещества и температуры.

Закон Вант-Гоффа позволяет понять, например, почему теплолюбивые растения не могут выращиваться в высоких широтах. В приполярных областях, несмотря на большой световой день летом, мощность светового потока настолько мала (лучи преимущественно падают под малым углом к земле), что световой энергии недостаточно для развития растительных организмов. В экваториальных областях световой день составляет около 12 часов, но мощность светового потока очень высока (лучи Солнца падают под углом почти 90°), что и определяет высокую величину световой энергии. Конечно, другими факторами, влияющими на развитие растений, являются их природа и температура (коэффициент k).

Механизм фотохимических реакций определяет закон Штарка-Эйнштейна:

- ✓ **Каждому поглощённому кванту излучения $h\nu$ соответствует одна изменённая молекула.**

Энергия кванта $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота излучения. Так как длина волны света λ равна частному от деления скорости света c на частоту, то $E = hc/\lambda$. Поскольку произведение двух постоянных hc – величина постоянная (const), то энергия кванта обратно пропорциональна длине волны

$$E = \text{const} / \lambda$$

Таким образом, чем ниже длина волны света, тем выше энергия кванта. В видимой области спектра максимальной энергией обладают фиолетовые лучи, а минимальной – красные лучи. Более мощными являются кванты ультрафиолетовой области, а ещё более энергоёмкими γ -лучи.

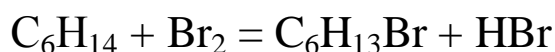
При попадании кванта света на молекулу поглощаемый фотон полностью передает им энергию. Иногда этой энергии достаточно для разрыва химической связи, что приводит к протеканию фотохимической реакции с образованием её продуктов, а иногда нет, тогда молекула переходит в возбуждённое состояние. Поэтому в формулировке закона Штарка-Эйнштейна используется слово «изменённая», а не «прореагировавшая». Энергия химической связи лежит в интервале 100-500 кДж/моль и поэтому фотохимическую реакцию вызывают только излучения с фотонами, энергия которых не ниже этих величин. Такие кванты называются фотохимическими.

Эффективность фотохимической реакции характеризуется понятием «квантовый выход».

✓ **Квантовым выходом γ** называется отношение числа прореагировавших молекул n_p к числу поглощённых квантов n_n

$$\gamma = \frac{n_p}{n_n}$$

Квантовый выход различных реакций колеблется в достаточно высоких пределах. Например, в реакции



он близок к единице, а в реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ он колеблется от 0 до 2. Очень высокий квантовый выход имеют цепные реакции. Например, реакция между водородом и хлором, протекающая по цепному механизму, имеет квантовый выход от 10 тысяч до 1 миллиона.

Важным природным фотохимическим процессом является фотосинтез. Солнечный свет инициирует взаимодействие углекислого газа и воды с участием катализатора – хлорофилла. Не все поглощённые кванты идут на образование возбуждённого хлорофилла. Квантовый выход фотосинтеза при освещении растений красным светом в среднем составляет 0,34 O_2 /квант.

5.2 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** (ν) называют изменение количества реагентов или продуктов реакции (ν) в единицу времени (τ) 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. 5.2).

- ✓ 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:**

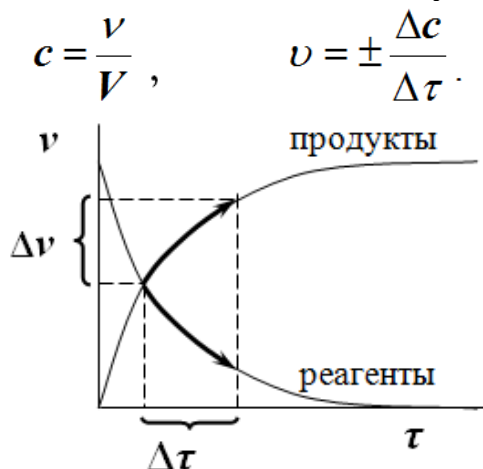


Рисунок 5.2 Изменение количества веществ при протекании необратимой реакции.

Различают *гомогенные* и *гетерогенные* реакции. Гомогенные протекают между равномерно распределёнными во всем объёме жидкого раствора или газовой смеси молекулами реагентов. 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,
 - давления (если в реакции участвуют газы),
 - площади реакционной поверхности конденсированной фазы (твёрдого или жидкого вещества) для гетерогенных реакций.

5.2.1 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. 5.3.

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.

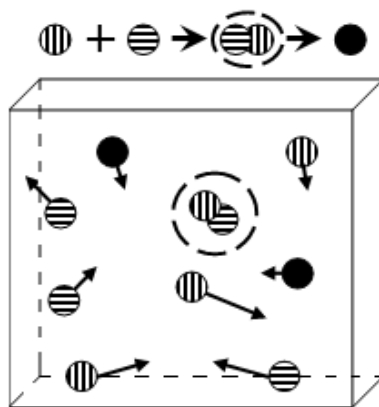
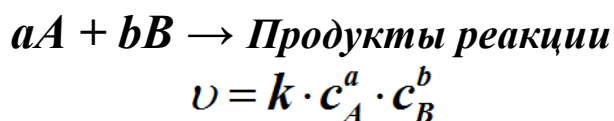


Рисунок 5.3 Протекание элементарной стадии гомогенной реакции по модели столкновения.

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.



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 твёрдой (или жидкой) фазы не влияет на скорость реакции и поэтому в выражении закона действующих масс её приравнивают к единице.*

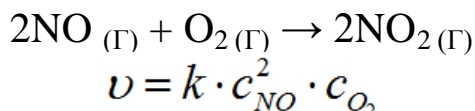
Например, для реакции $\text{FeO}_{(T)} + \text{CO}_{(Г)} \rightarrow \text{Fe}_{(T)} + \text{CO}_{2(Г)}$ выражение закона действующих масс имеет вид:

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

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.

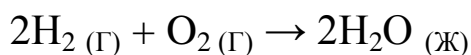
Ответ: скорость химической реакции возрастет в 4 раза.

5.2.2 Зависимость скорости химической реакции от давления

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

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

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 H_2 и O_2 :

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

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

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

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_{H_2} и P_{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.

5.2.3 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).

✓ **Правило Вант-Гоффа:** при повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в 2–4 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 ; γ – 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 (рис. 5.3а).

- ✓ **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.

5.2.4 Катализ

Явление катализа широко распространено в природе. Почти все процессы, протекающие в живых организмах – каталитические. 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 введён 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 химическое 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) – твёрдое вещество.

Катализ относится к сложным процессам, так как состоит из нескольких элементарных стадий:

- 1). Образование промежуточных соединений активированного комплекса АК*, а затем – АКВ* катализатора (К) с реагентами (А, В) (рис. 5.4). 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:

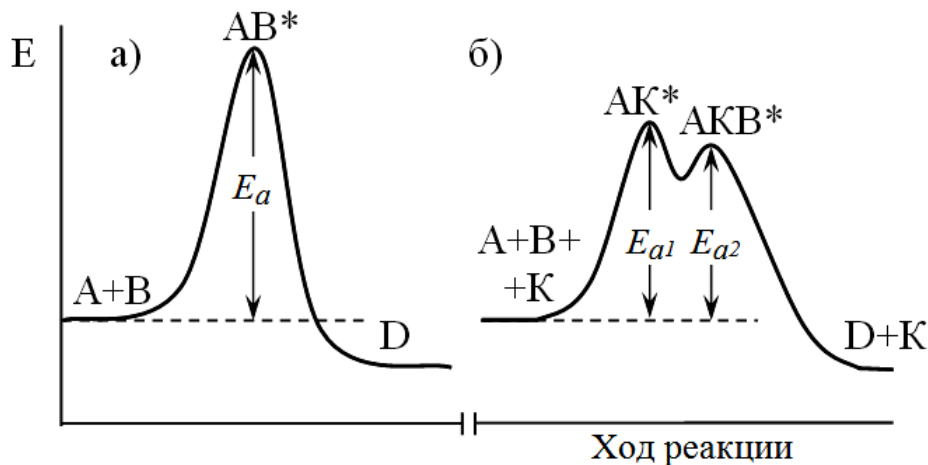


Рисунок 5.4 Изменение энергии системы при протекании химической реакции без катализатора (а) и в его присутствии (б).

На рис. 5.4 показано изменение энергии частиц реагентов (A и B) и продуктов (D) системы при протекании химической реакции. Превращение реагентов в продукты происходит только для частиц, обладающих при взаимодействии необходимым запасом энергии – энергией активации E_a . Протекание каждой стадии сопряжено с преодолением энергетического барьера через формирование активированного комплекса AB^* (рис. 5.4а). Энергия активации образования активированных комплексов AK^* и AKB^* в присутствии катализатора уменьшается (рис. 5.4б), 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, необходимую для образования активированного комплекса. Частиц, обладающих таким запасом энергии в системе меньше, поэтому число эффективных столкновений в единицу времени уменьшается. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости снижается и, как следствие, замедляется протекание реакции.

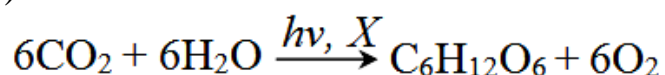
Роль каталитических процессов особенно велика в жизнедеятельности живых организмов. Подавляющее количество биохимических

мических реакций осуществляются при участии биологических катализаторов – ферментов. Примеров таких процессов является фотосинтез.

Фотосинтез, протекающий в зелёных растениях – первоисточник накопления органического вещества на Земле. В год за счёт фотосинтеза образуется около 120 миллиардов тонн органического вещества, в том числе более 10 миллиардов тонн за счёт сельскохозяйственной деятельности. Попутно выделяется жизненно необходимый для дыхания и других процессов кислород.

✓ **Фотосинтез – сложный, многостадийный процесс, в результате которого из низкомолекулярных соединений образуются углеводы.**

Процесс проходит в результате реакции между оксидом углерода (IV) и водой под действием света в присутствии катализатора хлорофилла (X):



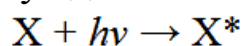
В отсутствие хлорофилла эта реакция невозможна, а при взаимодействии CO_2 с водой может образоваться только угольная кислота.

Впервые роль хлорофилла в фотосинтезе выявлена русским учёным Тимирязевым. Он показал, что хлорофилл является поглотителем света, передающим поглощённую энергию молекулам исходных веществ.

Механизм фотосинтеза очень сложен и до конца ещё не выявлен. Существует ряд схем постадийного фотосинтеза. В биохимии как основные выделяют две стадии – световую и темновую. Однако внутри каждой из этих стадий существуют подстадии. Далее приводится одна из наиболее простых схем фотосинтеза.

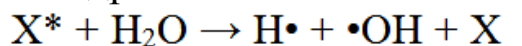
Световая стадия.

1) На этой стадии квант света реагирует с хлорофиллом, переводя его молекулу в возбужденное состояние X^* :

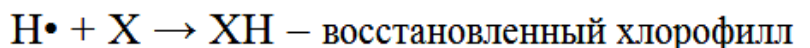


2) Возбуждённый хлорофилл обладает повышенным запасом энергии и вследствие этого реагирует с молекулой воды с её

распадом на свободные радикалы (частицы с неспаренными электронами) водорода и гидроксила:

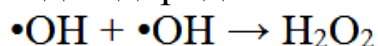


3) Радикал водорода $H\cdot$ обладает повышенной энергией и реагирует с выделившейся молекулой хлорофилла (восстанавливает его):

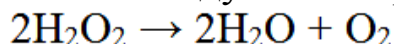


Восстановленный хлорофилл в соответствии с теорией катализа является промежуточным соединением.

4) Радикалы гидроксила $\cdot OH$, вследствие повышенного запаса энергии, являются неустойчивыми и, взаимодействуя между собой, образуют пероксид водорода:



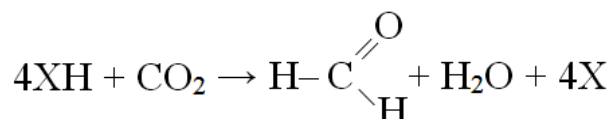
Пероксид водорода также неустойчив и в гетерогенной системе растения распадается на воду и кислород:



В результате этих процессов образуется один из продуктов фотосинтеза – кислород.

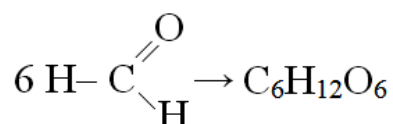
Темнов́ая стадия.

1) На первом этапе этой стадии происходит передача водорода от молекулы восстановленного хлорофилла молекуле диоксида углерода с образованием формальдегида:



В результате катализатор выходит из реакции в неизменном состоянии и количестве, что соответствует основному принципу катализа.

2) Образующийся формальдегид полимеризуется по схеме:



в результате чего образуется второй продукт фотосинтеза – углеводы (глюкоза, фруктоза или другие моносахариды).

При протекания биохимических процессов в растительном организме моносахариды могут превращаться в дисахариды и

полисахариды – крахмал, клетчатку, пектин, инулин и другие высшие углеводы.



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 5.1 и 5.2

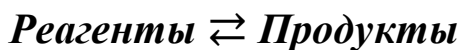
	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Выберите 2 варианта экзотермических реакций ...	а) $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}, \Delta H > 0$ б) $4HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)} + 2Cl_{2(g)}, \Delta H < 0$ в) $C_{(T)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + H_{2(g)} + Q$ г) $CO_{2(g)} + C_{(T)} = 2CO_{(T)} - Q$
2.	Продолжите определение: «Энтальпия – это функция состояния системы, характеризующая ...»	а) концентрацию продуктов б) количество реагентов в) теплосодержание системы г) давление газов
3.	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
4.	Скорость гомогенной химической реакции зависит от ...	а) температуры б) концентрации в) площади поверхности сосуда г) давления
5.	Скорость прямой реакции $3A_{(г)} + B_{(г)} = A_3B_{(г)}$, 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
6.	Скорость прямой реакции $3A_{(г)} + B_{(г)} = A_3B_{(г)}$, при уменьшении парциального давления вещества В в 3 раза ...	а) возрастает в 3 раза б) не изменяется в) возрастает в 6 раз г) уменьшается в 3 раза

7.	При увеличении общего давления в 4 раза в системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$ скорость прямой реакции возрастает в ... раз	а) 16 б) 2 в) 4 г) 8
8.	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
9.	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
10.	Уменьшение скорости реакции при использовании ингибитора происходит в результате ...	а) увеличения концентрации реагирующих веществ б) увеличения энергии активации в) уменьшения энергии активации г) увеличения теплового эффекта
11.	Выберите правильные варианты ответов	а) фотосинтез является электрохимической реакцией б) фотосинтез является фотохимической реакцией в) хлорофилл является катализатором световой фазы фотосинтеза г) хлорофилл является катализатором темновой стадии фотосинтеза д) окисление глюкозы кислородом является эндотермическим процессом е) окисление глюкозы кислородом является экзотермическим процессом

5.3 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:



- ✓ Реакции, протекающие одновременно в прямом и обратном направлениях, называют **обратимыми**.

Обратимость процесса 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. 5.5).

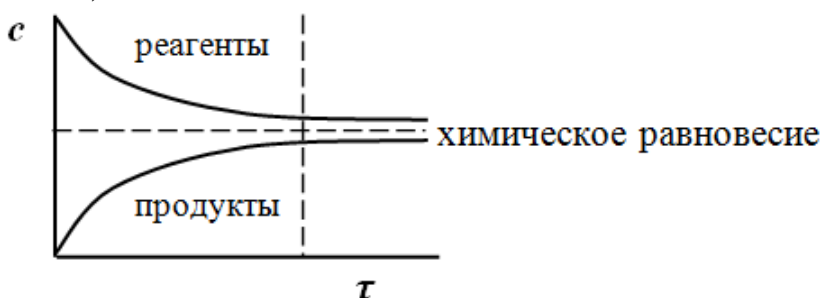


Рисунок 5.5 Изменение концентрации реагентов и продуктов в обратимой реакции.

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

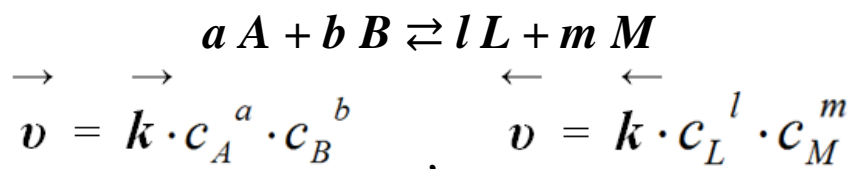
- ✓ Состояние системы, когда скорости прямой и обратной реакций равны, называют **химическим равновесием**.

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

Истинное химическое равновесие имеет *динамический характер*. Так, при установлении равновесия в реакции образования йодоводорода из простых веществ наблюдается постоянство концентраций всех компонентов системы во времени. Однако это не означает, что H_2 и I_2 перестают реагировать с образованием HI . Просто число молекул водорода и йода, вступающих в прямую реакцию, совпадает с числом молекул йодоводорода, разлагающихся с образованием H_2 и 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 (равнов.) = $[A]$. Применяя закон действующих масс для записи выражений скоростей прямой и обратной реакций, имеем:



В состоянии химического равновесия, когда скорости прямого и обратного процесса равны, устанавливаются равновесные концентрации компонентов системы:

$$k \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k \cdot [L]^l \cdot [M]^m$$

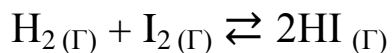
Преобразуя равенство, получим выражение, отражающее соотношение концентраций компонентов реакционной смеси в состоянии химического равновесия, называемое **константой равновесия**:

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

В числителе константы равновесия записывают равновесные концентрации *продуктов* реакции, а в знаменателе – *реагентов* в степенях равных их стехиометрическим коэффициентам. Для газофазных процессов наравне с молярными концентрациями газов при нахождении константы равновесия в системе используют величины парциальных давлений. В случае гетерогенных реакций, протекающих на поверхности раздела взаимодействующих фаз, концентрации наиболее конденсированных фаз в выражение константы равновесия не входят (приравниваются к единице).

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

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

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. Для необратимых прямых реакций значение константы равновесия стремится к бесконечно большой величине.

В случае наиболее важных обратимых процессов выражение константы равновесия имеет своё специальное название. Напри-

мер, для случая диссоциации электролита, её называют *константой диссоциации*, а для процесса образования комплексного иона – *константой устойчивости* комплексной частицы.

Состояние химического равновесия динамическое и при изменении каких-либо внешних условий может происходить его смещение.

- ✓ **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.

Как же ведёт себя константа равновесия при смещении химического равновесия? 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 опять 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 реакции 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 концентра-

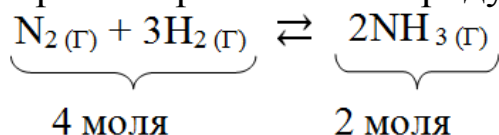
ции любого из компонентов гомогенной реакции приводит к изменению скорости прямой или обратной реакции и поэтому вызывает смещение химического равновесия:

- 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).

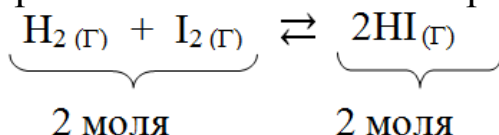
2. Влияние температуры на смещение химического равновесия. В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому:

- 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 $ZnO_{(к)} + CO_{(г)} \rightleftharpoons Zn_{(к)} + CO_{2(г)}$, $\Delta H > 0$ сместится в сторону исходных веществ при... (несколько вариантов ответа)	а) уменьшении температуры б) увеличении общего давления в) увеличении парциального давления CO_2 г) уменьшении объёма
2. Увеличение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции для процессов ...	а) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftharpoons 2NH_{3(г)}$ б) $O_{2(г)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(ж)}$ в) $N_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2NO_{(г)}$ г) $O_{2(г)} + C_{(т)} \rightleftharpoons CO_{2(г)}$
3. Равновесие реакции $SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)}$, $\Delta H < 0$ сместится в сторону образования продуктов при... (несколько вариантов ответа)	а) увеличении общего давления б) уменьшении парциального давления 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) $C_{(т)} + 2H_{2(г)} \rightleftharpoons CH_{4(г)}$, $\Delta H < 0$ б) $PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftharpoons PCl_{5(г)}$, $\Delta H < 0$ в) $N_2O_{3(г)} \rightleftharpoons NO_{(г)} + NO_{2(г)}$, $\Delta H > 0$ г) $CO_{2(г)} + C_{(т)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$, $\Delta H > 0$

6.	Выберите варианты реакций, протекающих в прямом направлении, при увеличении концентрации 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 5

1. Приведите классификацию химических процессов по разным признакам.
2. Что такое термодинамическая система? Чем отличаются открытая, закрытая и изолированная системы? В каких системах протекает большинство природных процессов?
3. Термохимические реакции. Что такое тепловой эффект реакции? Какие реакции называют эндотермическими, а какие экзотермическими?
4. Сформулируйте определение энтальпии. Чем энтальпия отличается от теплового эффекта реакции? Сформулируйте закон Гесса.
5. Фотохимические реакции. Сформулируйте фотохимические законы. Что такое квантовый выход?
6. Что такое скорость химической реакции? Назовите факторы, влияющие на скорости гомогенной и гетерогенной реакций.
7. 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?
8. Почему увеличение температуры влияет на скорость химической реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Запишите уравнение Аррениуса. Что такое энергия активации?
9. Что такое катализ? Почему в присутствии катализаторов скорость реакции возрастает? Какие вещества называют ингибиторами?
10. Фотосинтез. Опишите этапы световой и темновой стадий фотосинтеза. Какую роль в нём выполняет хлорофилл?

11. Чем обратимые реакции отличаются от необратимых? Что такое химическое равновесие?

12. Что такое константа равновесия, и от каких факторов зависит её величина? О чём говорит значение константы равновесия?

13. Какое состояние системы называют смещением химического равновесия? Сформулируйте правило Ле-Шателье. Каким образом изменение температуры, концентрации или давления влияют на смещение химического равновесия?

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

15. 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.

16. 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.

17. 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.



6 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

6.1 Понятие о дисперсных системах

Практически все природные объекты представляют собой смеси веществ. Раздробленное вещество называют *дисперсной фазой*, а среду, в которой оно распределено, – *дисперсионной средой*. В зависимости от степени дисперсности (раздробленности) компонентов различают:

- ✓ **Истинные (молекулярно-дисперсные) растворы** – смеси, в которых вещества диспергированы до молекулярного, атомного или ионного состояния. Размер частиц в истинных растворах имеет порядок 10^{-9} м.

Это устойчивые и гомогенные системы, встречающиеся в разных агрегатных состояниях: газообразном (смеси газов), жидком (растворы растворимых веществ), твёрдом (сплавы металлов).

- ✓ **Коллоидные (коллоидно-дисперсные) растворы**, содержащие вещества, диспергированные до частиц размером порядка 10^{-7} м. Такие частицы представляют собой агрегаты молекул и называются *коллоидными*.

Размер коллоидных частиц мал, для того, чтобы обнаружить с помощью глаза или микроскопа. Их нельзя выделить из раствора путём фильтрования, но можно под внешним воздействием заставить увеличить свой размер и превратиться в более крупные грубодисперсные частицы. Такой процесс называют – *коагуляция*.

Размер коллоидной частицы 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 определённых температурных, временных рамках, а также чувствительны к добавлению электролитов. По большому счёту это гетерогенные системы. Примерами коллоидных систем могут быть дым, мутная речная вода, полупрозрачные минералы и т.д.

Следует сказать, что размер молекул некоторых высокомолекулярных соединений (ВМС), таких как белки или полисахара, со-

поставим с размером коллоидных частиц. Однако при растворении ВМС образуют устойчивые молекулярно-дисперсные системы.

✓ **Грубодисперсные системы** состоят из частиц, обладающих размером более 10^{-7} м, они гетерогенны. Дисперсная фаза в грубодисперсной системе имеет размеры частиц различимые глазом или при увеличении.

Некоторые грубодисперсные системы получили специфические названия. Так, смесь, состоящая из жидкого компонента, распределённого в газообразной среде, носит название *аэрозоля*. Две несмешивающихся жидкости при перемешивании образуют *эмульсию*, а смесь твердого вещества с жидкостью называют *суспензией* или *взвесью*. Примерами могут являться туман, смесь масла и воды, водный раствор извести.

Грубодисперсные системы неустойчивы, легко разделяются на составные части, формируя отдельные фазы компонентов. Для повышения их «времени жизни» добавляют стабилизаторы. Например, *эмульгаторы* – это вещества увеличивающие растворимость компонентов эмульсии друг в друге и на некоторое время продлевающие внешне гомогенное состояние системы.

Взаимные превращения дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены двумя группами методов – диспергирование и конденсация. На схеме показаны пути их получения из молекулярно-дисперсных и грубодисперсных систем.



При диспергировании происходит уменьшение размеров частиц. При этом связи между частицами вещества разрываются, для чего потребляется энергия извне. Следовательно, эти процес-

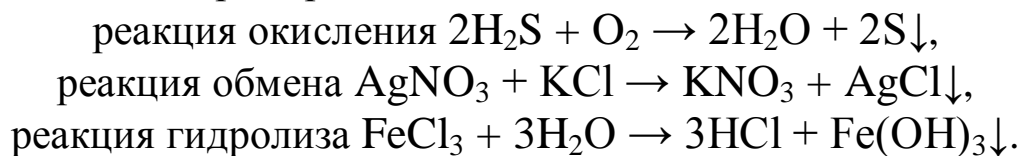
сы являются эндотермическими и несамопроизвольными. Методами диспергирования являются: *механическое дробление* вещества в коллоидных мельницах, *ультразвуковое дробление* – быстрое сжатие и расширение под действием ультразвука, *пептизация*, заключающаяся в добавлении к системе «раствор-осадок» электролита, снижающего прочность связи между частицами осадка и вызывающего растворение осадка.

Диспергирование высокомолекулярных соединений при действии воды проходит путём гидратации их функциональных групп, приводящей к переходу крупных частиц в раствор.

В природных условиях диспергирование происходит при воздействии на крупные объекты воды, ветра, температуры, растительных организмов. Например, горные породы в прибрежной части моря дробятся под действием прибоя. Процесс их выветривания активно проходит при резком изменении атмосферного давления. Переход температуры окружающей среды через 0°C вызывает акты замораживания и размораживания содержащейся в трещинах горных пород воды и вследствие разности плотностей льда и воды приводит к дроблению горных пород. Корневища растений вследствие осмоса при набухании также вызывает диспергирование камня. Чем интенсивнее колебание этих факторов, тем мельче становятся размеры частиц системы. Из монолитных камней образуются щебни, далее гравий, песок, глина и, наконец, коллоидно-дисперсные частицы.

Конденсация вещества из молекулярно-дисперсных систем, приводящая к образованию коллоидно-дисперсных, происходит с увеличением размера частиц. Этот процесс проходит самопроизвольно и с выделением тепла.

В основе методов конденсации чаще всего лежат *химические реакции*, продуктами которых являются малорастворимые соединения. Например:



Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены также *заменой растворителя*. Например, золь* серы в воде может быть получен добавлением воды к её спиртовому раствору. В воде сера нерастворима, а в этиловом спирте её растворимость значительно больше. При добавлении большого количества воды к насыщенному раствору серы в спирте происходит смена растворителя. Частицы серы укрупняются в агрегаты, размер которых соответствует коллоидному состоянию системы.

Образование коллоидной системы из молекулярно-дисперсной и дальнейший её переход в грубодисперсную, в результате протекания процессов конденсации, можно наблюдать на примере атмосферных осадков. Если воздух, содержащий пары воды (молекулярно-дисперсная система), охлаждается, то это приводит к образованию тумана, представляющего собой коллоидно-дисперсную систему. Укрупнение частиц происходит с образованием водородных связей и поэтому с выделением тепла. При этом, согласно правилу Ле Шателье, равновесие пар-жидкость смещается в сторону образования капелек тумана. По той же причине дальнейшее понижение температуры вызывает ещё большее укрупнение частиц, образование капель дождя или снежинок (грубодисперсные частицы). Такой переход коллоидной системы в грубодисперсное состояние называется *коагуляцией*.

Коагуляция коллоидных частиц, заключающаяся в укрупнении их размера, может происходить как в газообразной, так и в жидкой дисперсионной средах.

- ✓ Факторами, способствующими коагуляции, являются:
- повышение температуры,
 - механические воздействия (конвекция, перемешивание и т.д.),
 - добавление электролитов (в т.ч. изменение кислотности среды),
 - длительный диализ (обессоливание раствора),
 - спонтанная коагуляция – самопроизвольный процесс так называемого старения коллоидов, протекающий при их хранении.

* Золями называют коллоидно-дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, а дисперсионной средой – жидкость.

Свойства гетерогенных систем отличаются от свойств истинных растворов и изучаются в рамках *коллоидной химии*. Далее речь пойдёт об истинных растворах.

6.2 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 порции добавленного вещества больше скорости его кристаллизации;
- **насыщенные** растворы, в которых скорость растворения вещества равна скорости кристаллизации. В таком растворе осадок находится в равновесии с растворённым веществом;
- **пересыщенные** растворы, в которых скорость кристаллизации вещества из раствора больше скорости его растворения.

Пересыщенные растворы можно получить из насыщенных, если увеличить растворимость вещества, например, нагреть раствор. При нагревании осадок вещества растворяется и насыщенный раствор становится ненасыщенным. При последующем охлажде-

нии происходит возвращении системы в исходное состояние и образуется пересыщенный раствор, в котором происходит кристаллизация вещества – выпадение осадка.

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.**

Причина образования раствора 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.

✓ 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 растворимость твёрдых веществ и жидкостей увеличивается, а растворимость газов – уменьшается. Изменение давления на растворимость твёрдых и жидких веществ не влияет, однако увеличение давления в газовой системе 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 AgCl в присутствии Na_2SO_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 AgCl в присутствии NaCl или 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** (ω) 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* (φ) в растворе.

- ✓ **Молярная концентрация вещества** (c_M) показывает содержание количества вещества (ν) 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:

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

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

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

- ✓ **Моляльная концентрация вещества** (c_m) показывает содержание количества вещества (ν) в килограмме растворителя (m), выраженное в моль/кг:

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

- ✓ **Титр** (T) показывает содержание массы вещества в объёме раствора, выраженное в г/мл. Используют и другие размерности титра, например г/л, мг/л и т.д.:

$$T = \frac{m_B}{V}$$

6.3 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 над раствором, *температура кипения*, *температура замерзания* и *осмотическое давление* раствора.

6.3.1 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:

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

Для водных растворов:

$$\Delta T^{\text{зам}} = T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{зам}} - T_{\text{раствора}}^{\text{зам}} = K_{\text{КР}} \cdot c_m = K_{\text{КР}} \frac{m_6}{M \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$K_{\text{КР}}$ – криоскопическая константа растворителя.

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°C , а криоскопическая константа $1,86 \text{ град}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

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* – низкотемпературных 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°C .

Понижения температуры замерзания водных растворов играет определяющую роль в жизнестойкости биологических систем при низкой температуре. Так как переход воды из жидкой фазы в лед сопровождается увеличением объёма, то, например, при отсутствии растворённых веществ в клеточном соке замерзание его вызвало бы разрыв клеточных тканей и гибель растения. Присутствие же растворённых веществ снижает, иногда значительно, температуру замерзания клеточного сока, что определяет устойчивость растения к действию низких температур.

- ✓ **2. Температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя. Повышение температуры кипения 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.

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.*

6.3.2 Диффузия и осмос

При функционировании биологических систем, а также в неживой природе растворы являются основными проводящими фазами, в которых осуществляется транспорт компонентов, принимающих участие в протекании реакций, в обмене веществ, лежащих в основе почвенного плодородия, деструкции и образования горных пород и т.д. Перенос веществ в растворах осуществляется путем диффузии.

✓ **Диффузия** – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворённого вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента их концентрации в растворе.

По сравнению с другими сопутствующими процессами (химическая реакция, растворение) диффузия является гораздо более медленным процессом. Известно, что при одновременном протекании нескольких стадий общая скорость химического процесса определяется его самой медленной (лимитирующей) стадией. Поэтому диффузия часто определяет общую скорость процесса, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Биологические системы являются гетерогенными, и поэтому диффузионный перенос в них играет значительную роль при протекании обмена веществ.

Диффузия является причиной проявления некоторых других свойств, характерных для биологических систем. Биологические системы представляют собой гетерогенные многокомпонентные образования, обмен веществ в которых проходит благодаря наличию клеточных мембран, способных пропускать одни и задерживать другие вещества.

В 1748 г. Нолле, исследуя свойства свиного пузыря, впервые обнаружил, что объём пузыря с рассолом, оставленного на ночь в пустой бочке, после обильного дождя и заполнения бочки водой, увеличился. Это значит, растворитель (вода) самопроизвольно прошёл через стенку биологической мембраны из разбавленного в более концентрированный раствор. В результате объём пузыря увеличился. Впоследствии было установлено, что перенос воды через мембрану осуществляется под действием разности концентраций растворов по обе стороны мембраны. Чем больше разность концентраций, тем интенсивнее. Так было открыто явление, которое назвали **осмосом**.

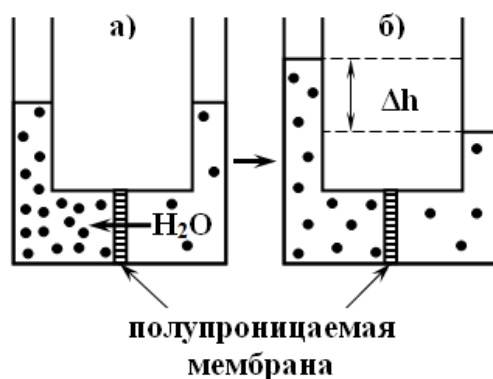


Рисунок 6.1 Явление осмоса в водном растворе.

- ✓ **Явление осмоса** заключается в самопроизвольном переносе растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией вещества в раствор с большей концентрацией.

Наблюдать явление осмоса можно на установке, схема которой показана на рис.6.1. В левом пространстве прибора находится раствор водорастворимого вещества с относительно большой молекулярной массой (глюкоза, сахароза и т. д.), а в правом – сильно разбавленный раствор того же вещества (рис.6.1а). Поры в мембране достаточно велики для прохождения молекул воды, но не пропускают молекулы растворённого вещества. В начальный момент скорость переноса воды из правой части сосуда в левую больше, чем её скорость в обратном направлении. Поэтому высота столба жидкости в левой части сосуда увеличивается (рис.6.1б).

Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто динамическое равновесие и концентрации не выравняются. В результате в левой части образуется столб жидкости, который будет оказывать гидростатическое давление на мембрану и нижележащие слои раствора, равное gh , где h – разность высот столбов в левой и правой частях прибора, g – ускорение свободного падения. Если первоначально к левой части прибора приложить это давление, то перенос молекул воды через мембрану будет исключен.

- ✓ **Гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением раствора.**

В 1877 г. В. Пфеффер показал, что при постоянной температуре произведение осмотического давления растворителя, содержащего одну и ту же массу вещества, является постоянной величиной. Позже Вант-Гофф на основании обобщения результатов по исследованию осмоса выявил, что величина осмотического давления для разбавленных растворов не зависит от природы растворителя, а определяется разностью концентраций растворов, разделённых мембраной, а также температурой. На основании этого им открыт закон, носящий его имя:

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

где π – осмотическое давление, c_m – молярная концентрация вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. По виду закон Вант-Гоффа совпадает с уравнением состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона), что указывает на аналогию поведения разбавленных жидких растворов с газами.

- ✓ **Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворённое вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объём, что и раствор.**

Закон Вант-Гоффа справедлив до молярных концентраций 0,01 моль/л. Если же концентрация раствора выше, то следует использовать её моляльные значения (моль/кг растворителя).

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

Обычно протоплазма содержит достаточно большое количество растворённых веществ при невысоком содержании их во внешнем растворе. Поэтому в ходе осмоса вода самопроизвольно будет проходить внутрь клетки, вызывая увеличение её объёма (рис. 6.2).

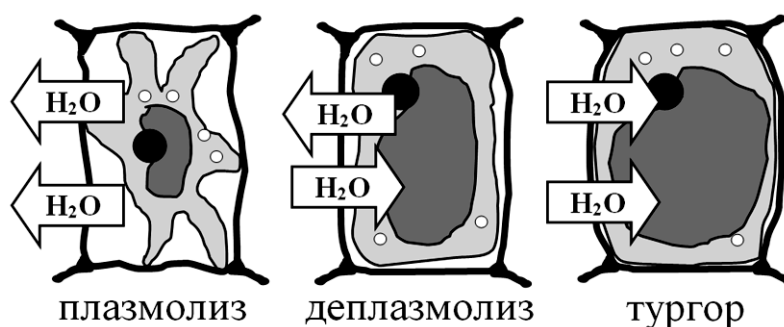


Рисунок 6.2 Осмотические явления в системе «клетка – раствор».

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 объёме. 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. Для сравнения, атмосферное давление составляет 0,1 МПа. Корни растения содержат больше растворённых веществ, чем почвенный раствор, и поэтому активно всасывают воду и питательные вещества.

Гипертоническая болезнь у людей связана с плазмолизом клеток мозга человека, поэтому рекомендуется употреблять в пищу как можно меньше поваренной соли – электролита, «вытягивающего» воду из протоплазмы, чтобы снизить осмотическое давление на клетку. Все растворы, использующиеся в медицине для инвазивного введения (внутримышечного, внутривенного) лекарственных препаратов, содержат 0,9 % NaCl, и являются изотоническими 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.



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

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Выберите составы, являющиеся суспензиями	а) сметана б) песок в воде в) насыщенный раствор NaCl г) воздух
2. К эмульсиям относятся составы ...	а) жирное молоко б) насыщенный раствор BaSO ₄ 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) мыльная 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 Fe(OH) ₃ частично растворится при добавлении веществ ...	а) NaCl б) FeCl ₃ в) NaOH г) CuSO ₄
6. В какой системе растворимость BaSO ₄ больше всего	а) вода – осадок BaSO ₄ б) 0,1М раствор NaCl – осадок BaSO ₄ в) 0,1М раствор Na ₂ SO ₄ – осадок BaSO ₄
7. В какой системе растворимость Al(OH) ₃ меньше всего	а) 1М раствор HCl – осадок Al(OH) ₃ б) вода – осадок Al(OH) ₃ в) 0,1М раствор AlCl ₃ – осадок Al(OH) ₃
8. Сравнив температуры замер-	а) 0 °С

	зания растворов укажите, в каком из них концентрация вещества максимальная:	б) $-1,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ в) $-0,16\text{ }^{\circ}\text{C}$ г) $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$
9.	Сравнив температуры кипения растворов укажите, в каком из них концентрация вещества максимальная:	а) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ б) $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ в) $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ г) $1,04\text{ }^{\circ}\text{C}$
10.	Осмотическое давление раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при температуре $298\text{ }^{\circ}\text{K}$ для раствора с концентрацией $0,01\text{ моль/л}$ составляет _____. $R = 8,31\text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)}$	а) $105,4\text{ кПа}$ б) $205,8\text{ кПа}$ в) $411,6\text{ кПа}$ г) $24,76\text{ кПа}$



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 6

1. Чем истинные растворы отличаются от коллоидных и грубодисперсных систем? В чём особенность коллоидных растворов?
2. Какие способы диспергирования и конденсации используют при взаимных превращениях дисперсных систем? Что такое пептизация и коагуляция?
3. Чем отличаются друг от друга ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы?
4. Какова роль растворителя при растворении вещества? Дайте определение растворимости вещества. Какие факторы на неё влияют? Что такое солевой эффект и высаливание?
5. Приведите формулы для вычисления основных способов выражения концентрации растворов. Какие свойства растворов называются коллигативными? Перечислите их.
6. Сформулируйте законы Рауля. Какую роль играет понижение температуры замерзания растворов в живой природе? Что такое антифризы?
7. Что такое осмос, осмотическое давление? Какие факторы влияют на осмотическое давление раствора? Сформулируйте закон Вант-Гоффа.
8. Какую роль осмос играет в жизнедеятельности растительных и животных клеток? Опишите состояние тургора и плазмолиза клетки. В каких растворах они наблюдаются?
9. При каких температурах будет замерзать и кипеть раствор этилового спирта, содержащий $20\text{ г C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в 100 г воды, если для воды $K_{\text{кр}} = 1,86\text{ град}\cdot\text{кг/моль}$, $K_{\text{эб}} = 0,52\text{ град}\cdot\text{кг/моль}$?

10. Вычислите осмотическое давление раствора сахарозы, если в 500 мл воды содержится 1 моль $C_{12}H_{22}O_{11}$ при $0^{\circ}C$.

11. Определите массовую долю растворенного вещества в растворе, если в 150 г воды растворено 5 г этого вещества.

12. Определите массовую долю азотной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,9 моль/л, плотность которого 1,03 г/см³.

13. Какова молярная концентрация раствора, если в 250 мл его содержится 5 г сульфата натрия?

14. В каком объёме раствора содержится 58,5 г хлорида натрия, если молярная концентрация составляет 0,1 моль/л?

15. Какую массу гидрокарбоната натрия надо взять для приготовления 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л?

16. Чему равна молярная концентрация эквивалента хлорида кальция, содержащего 11,1 г соли в 0,5 л раствора?



7. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

7.1 Теория электролитической диссоциации

Исследования свойств растворов показали, что молекулярно-дисперсные системы некоторых веществ не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Измерения осмотического давления, температур замерзания и кипения растворов этих веществ показали, что при одной и той же молярной концентрации отношения экспериментальных результатов к данным, рассчитанным по законам Рауля и Вант-Гоффа, составляют одну и ту же величину, значение которой больше 1. Поэтому в уравнения, описываемые законами Вант-Гоффа и Рауля, был введен поправочный множитель i , названный **изотоническим коэффициентом**.

$$\pi = i c_m RT; \quad \Delta T^{зам} = i K_{кр} c_m; \quad \Delta T^{кип} = i K_{эб} c_m .$$

При объяснении причин этих явлений Аррениус выдвинул предположение, что в данных растворах молекулы распадаются на более мелкие частицы. Такие вещества были названы *электролитами*. На основании этого в 1886 г. Аррениус совместно с Оствальдом и Вант-Гоффом разработал теорию электролитической диссоциации, согласно которой при образовании раствора молекулы вещества в индифферентном растворителе диспергируются на более мелкие частицы, обладающие зарядом и называемые *ионами*.

Данный взгляд обладал рядом недостатков, которые были учтены Менделеевым в 1887 г. при создании химической (гидратной) теории растворов, основу которой составили представления о химическом характере растворения веществ. Согласно этой теории растворение сопровождается химическим взаимодействием растворителя и вещества с образованием соединений – сольватов (или гидратов, если растворитель вода), способных менять свой состав и свойства при изменении температуры и концентрации раствора. В 1890 г. Каблуков и Кистяковский в результате синтеза представлений Аррениуса и Менделеева сформулировали современные **положения теории электролитической диссоциации** веществ в водных растворах.

✓ Основные положения теории электролитической диссоциации

1. При растворении в воде (или расплавлении) нейтральные молекулы **электролитов** распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, то есть подвергаются **электролитической диссоциации**.

2. Ионы в растворе подвижны. Под действием электрического тока, положительно заряженные катионы двигаются к катоду, а отрицательно заряженные анионы – к аноду.

3. Электролитическая диссоциация – **обратимый процесс**. Помимо диссоциации молекул, в растворе осуществляется процесс ассоциации ионов с образованием нейтральных частиц. В растворах электролитов устанавливается химическое равновесие между молекулярной и ионной формами вещества.

4. Образование ионов в водном растворе сопровождается их **гидратацией** (сольватацией) – образованием гидратированных (сольватированных) ионов путём образования электростатических связей молекул воды (растворителя) с заряженными ионами.

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

Механизм электролитической диссоциации

При растворении соединений с ионными связями процесс электролитической диссоциации начинается с ориентации диполей воды вокруг ионов кристаллической решетки соединения (рис. 7.1а). 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. Из-за разности между энергией гидратации и энергией кристаллической решётки процесс растворения сопровождается тепловым эффектом. Например, при растворении хлорида калия наблюдается эндотермиче-

ский эффект, а образование раствора гидроксида натрия сопровождается экзотермическим эффектом.

Аналогично диссоциируют вещества, молекулы которых образованы полярными ковалентными связями. Вокруг каждой полярной молекулы вещества, определённым образом ориентируются диполи воды (рис. 7.1б). 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.

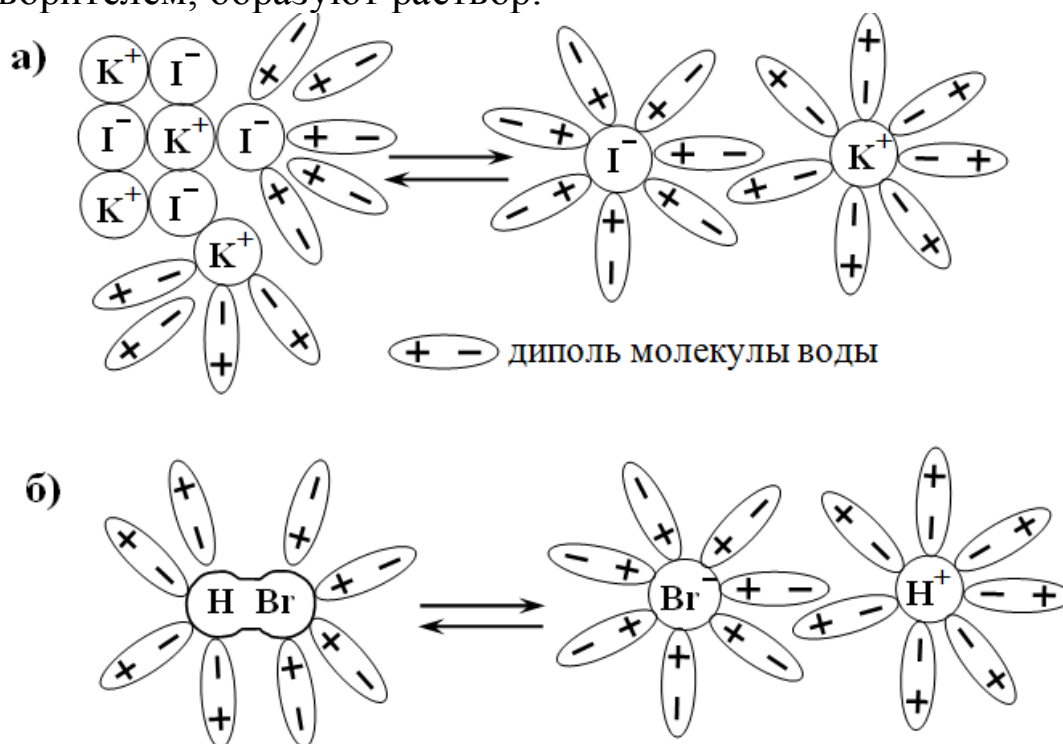


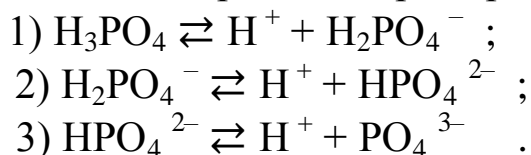
Рисунок 7.1 Механизм электролитической диссоциации.

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.



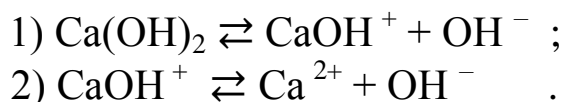
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, поочередно отщепляя катионы водорода. Например:



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



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например:



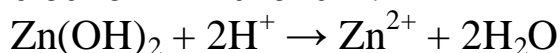
- ✓ **Амфотерные гидроксиды** являются **амфолитами** – веществами, способными диссоциировать в водном растворе, как по типу основания, так и по типу кислоты.



где \mathcal{E} – амфотерный элемент. Диссоциация для амфотерных электролитов протекает ступенчато, но поскольку все они являются слабыми электролитами, на практике чаще всего реализуется только первая ступень диссоциации.

Для амфолитов характерна способность вступать в реакции как с соединениями кислотного, так и основного характера. Многие амфотерные гидроксиды образованы переходными металлами, для которых в присутствии щелочей характерно образование гидроксокомплексов. Например, для гидроксида цинка возможно:

- 1) проявление основных свойств:



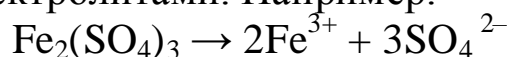
- 2) проявление кислотных свойств:



- ✓ **Соли** – это электролиты, диссоциирующие в водном растворе или расплаве с образованием катионов основного и анионов кислотного остатка. Ступенчатый характер диссоциации для солей не наблюдается.



Соли диссоциируют полностью, большинство из них являются сильными электролитами. Например:



7.2 Сильные и слабые электролиты

Количественной характеристикой способности вещества к электролитической диссоциации является *степень диссоциации* (α).

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

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. В случае слабых электролитов на степень их диссоциации влияет состав раствора. При добавлении одноимённых ионов к раствору слабого электролита, распад его молекул на ионы подавляется, в соответствии с принципом подвижного равновесия Ле-Шателье.

Чем полярнее молекулы растворителя, тем сильнее их поляризирующее 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 поляризирующее 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: хлорная, азотная, хлороводородная, бромоводородная, иодоводородная, марганцевая, 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 неполностью 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 $c_H = 0,1\text{моль/л}$ существует условное деление электролитов на:

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

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс. Поэтому для него можно записать выражение константы равновесия, которая применительно к данному процессу носит название **константы диссоциации** K_d или *константы ионизации* вещества. Для одно-однозарядного электролита: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$, выражение константы имеет вид:

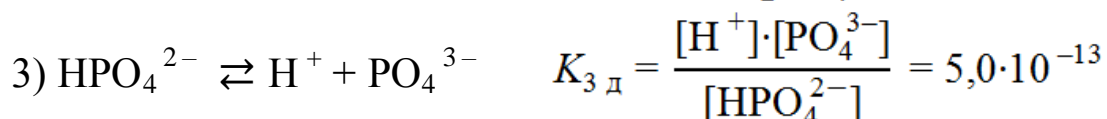
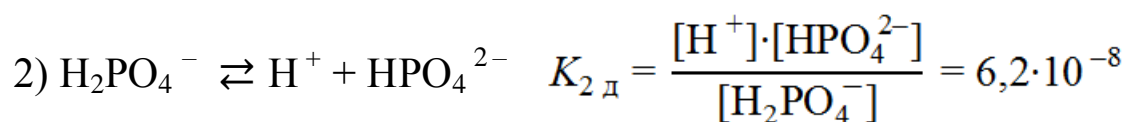
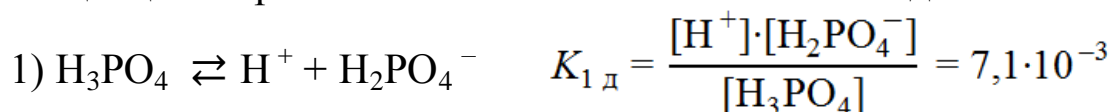
$$K_d = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} . \quad (7.1)$$

- ✓ **Константа диссоциации** электролита отражает соотношение между количествами продуктов и реагентов для процесса электролитического распада молекул в состоянии химического равновесия.

Чем больше в растворе содержится продуктов диссоциации – ионов – тем больше значение K_d , и тем выше сила электролита.

Для сильных электролитов, полностью распадающихся на ионы в растворе, $K_d \rightarrow \infty$, для слабых $K_d < 1$. Чем меньше значение константы диссоциации электролита, тем меньше его электролитическая сила. Так же как и константа равновесия, константа диссоциации зависит только от природы взаимодействующих веществ и температуры.

В случае ступенчатой диссоциации кислот или оснований каждая из ступеней характеризуется своим значением K_d . Например, в случае ортофосфорной кислоты для каждой из трёх ступеней диссоциации выражения частных констант имеют вид и значения:



Сравнивая эти величины можно отметить, что каждая последующая ступень диссоциации характеризуется меньшим значением константы: $K_{1\text{д}} > K_{2\text{д}} > K_{3\text{д}}$. Данное наблюдение будет характерно для всех многоосновных кислот и многокислотных оснований.

✓ Каждая последующая ступень диссоциации кислоты, основания или амфолита протекает труднее предыдущей.

Электролиты обладают разной растворимостью. Для водных растворов труднорастворимых соединений характерно образование насыщенных систем, в которых осадок вещества находится в равновесии с надосадочной жидкостью. При этом в соответствии с законом действующих масс для насыщенного раствора равновесная концентрация твёрдой фазы равна $[\text{AB}_{\text{ТВ}}]=1$. Тогда выражение 7.1 для константы диссоциации преобразуется. Это соотношение называют *произведением растворимости* и используют для характеристики содержания в растворе ионов труднорастворимых веществ:

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

- ✓ **Произведение растворимости** характеризует содержание ионов труднорастворимого электролита, находящихся в составе надосадочной жидкости насыщенного раствора в состоянии равновесия.

Величины констант диссоциации и произведения растворимости веществ являются постоянными для данной температуры и содержатся в справочниках по физико-химическим свойствам веществ (см. приложение). Значения постоянных часто приводят в логарифмической форме в виде $pK_d = -\lg K_d$ или $pPP = -\lg PP$.

Закон разбавления Оствальда

В 1888 году при исследовании свойств растворов электролитов Вильгельм Фридрих Оствальд сформулировал закон разбавления растворов, который связывает между собой степень диссоциации и константу диссоциации электролита.

Если при диссоциации бинарного электролита АВ образуются ионы A^+ и B^- , то для состояния равновесия:

$$[A^+] = [B^-] = c \cdot \alpha, \quad [AB] = (1 - \alpha) \cdot c.$$

Общее выражение 7.1 для константы диссоциации приобретает вид:

$$K_d = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

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

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

- ✓ **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. Это важно при оценке содержания ионов в растворе.

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

HCN – слабый электролит, т.к. $K_d \ll 1$. Для вычисления степени её диссоциации воспользуемся выражением закона

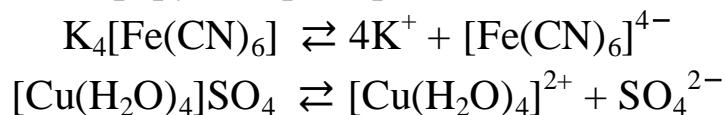
Остальда для слабых электролитов. Выразим α и подставим известные числовые значения:

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

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

7.3 Комплексные соединения в водных растворах

При обычных условиях большинство комплексных соединений существуют в твёрдом – кристаллическом – состоянии. Образование водного раствора сопровождается разрушением кристаллической решетки и диссоциацией комплекса на внешнюю и внутреннюю сферу, например:



Нейтральные молекулярные комплексы к диссоциации не способны. Большинство из них не растворимы в воде, но могут растворяться в неполярных растворителях, например, бензоле.

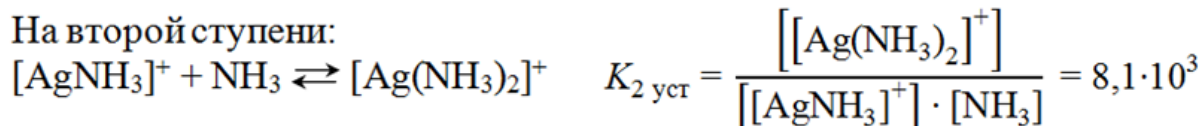
Диссоциация внутренней сферы фактически представляет собой распад комплексной частицы. Лиганды координационной сферы последовательно диссоциируют. Величина, характеризующая глубину протекания распада внутренней сферы комплекса, называется *константой нестойкости* $K_{\text{нест}}$.

Образование комплексных ионов происходит в обратном порядке и характеризуется величиной *константы устойчивости* $K_{\text{уст}}$. Значение константы, также как и величина константы равновесия, зависит от соотношения концентраций продуктов и реагентов, участвующих в комплексообразовании частиц. Каждая ступень формирования координационной сферы характеризуется величиной частной константы устойчивости. К примеру, образование катиона диамминсеребра происходит по двум ступеням.

На первой ступени:



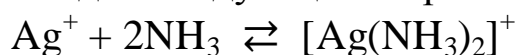
На второй ступени:



При сравнении частных констант устойчивости для катиона диамминсеребра $K_{2 \text{ уст}} > K_{1 \text{ уст}}$. Это значит, что на второй ступени образования координационной сферы формируется более прочная структура.

✓ **Чем больше величина $K_{\text{уст}}$, тем прочнее образующаяся комплексная частица.**

Суммарное уравнение реакции образования для катиона диамминсеребра выглядит следующим образом:



Мерой устойчивости для суммарного процесса является общая константа устойчивости, имеющая вид:

$$K_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = K_{1 \text{ уст}} \cdot K_{2 \text{ уст}}$$

✓ Общая константа устойчивости равна произведению частных констант устойчивости и характеризует устойчивость координационного соединения в данных равновесных условиях.

Величины констант устойчивости для многих комплексов известны и содержатся в специальной литературе. В справочниках часто приводят значение десятичного логарифма $\lg K_{\text{уст}}$, константу устойчивости можно вычислить по формуле $K_{\text{уст}} = 10^{\lg K}$. В таблице 7.1 приводятся значения констант устойчивости цианидных и гидроксокомплексов для ионов некоторых металлов.

Таблица 7.1 Значения общих констант устойчивости некоторых цианидных и гидроксокомплексов

Координационная сфера	$\lg K_{\text{уст}}$	$K_{\text{уст}}$
$[\text{Fe}^{3+} (\text{CN})_6]^{3-}$	43,9	$7,9 \cdot 10^{43}$
$[\text{Co}^{3+} (\text{CN})_6]^{3-}$	64,0	$1,0 \cdot 10^{64}$
$[\text{Cr}^{3+} (\text{OH})_4]^-$	28,6	$4,0 \cdot 10^{28}$
$[\text{Al}^{3+} (\text{OH})_4]^-$	33,0	$1,0 \cdot 10^{33}$

Сравнивая справочные данные можно делать вывод об устойчивости тех или иных координационных структур. Самыми большими константами устойчивости в таблице 7.1 обладают ци-

анидные комплексы, а среди гидроксокомплексов наиболее устойчивым является тетрагидроксоалюминат.

- ✓ Устойчивость комплексных соединений в растворах зависит от:
 - природы растворителя,
 - природы комплексообразователя и лигандов,
 - ионного состава раствора, в том числе кислотности среды (рН раствора),
 - температуры раствора.

7.4 Ионные реакции обмена в растворах

- ✓ Реакции, протекающие между электролитами в условиях их диссоциации, называются **ионными реакциями**.

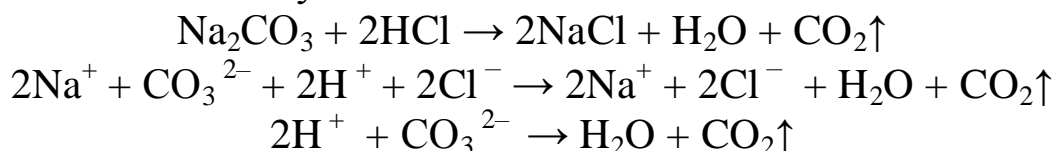
Ионные взаимодействия могут иметь обменный или окислительно-восстановительный характер. Тема окислительно-восстановительных реакций будет рассмотрена далее, в разделе 8. Остановимся на обменных реакциях, протекающих без изменения степени окисления атомов.

Взаимодействие между веществами-электролитами отражают с помощью молекулярных и ионных уравнений реакций. При этом полное ионно-молекулярное уравнение учитывает диссоциацию всех электролитов, участвующих в процессе, а сокращённое записывается только для частиц, претерпевающих химическое превращение. Соединения, которые практически не растворяются или плохо диссоциируют, образуют в водных растворах небольшое количество ионов, которым пренебрегают, и поэтому принято **труднорастворимые вещества и слабые электролиты в ионном виде не записывать**.

Большинство ионных реакций обратимы, однако, при протекании взаимодействия, сопровождающегося связыванием ионов, ионные реакции практически необратимы. Критериями необратимости и глубины протекания процесса выступают концентрационные константы равновесия, такие как: константа диссоциации, произведение растворимости, константа устойчивости комплексного иона и др.

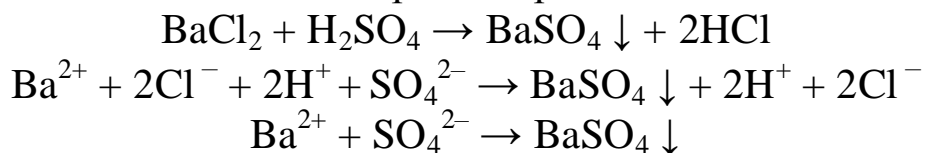
✓ **Условия необратимости ионных реакций обмена.**

1. Образование газообразных или не являющихся электролитами веществ. Если в реакции участвуют газообразные нерастворимые в воде или не способные к диссоциации вещества, то реакция их образования практически необратима. Например, взаимодействие карбонатов с сильными кислотами заканчивается выделением углекислого газа, образующегося при разложении слабой и нестойкой угольной кислоты:



Оксид углерода (IV) не является электролитом и в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, сильно смещённое вправо.

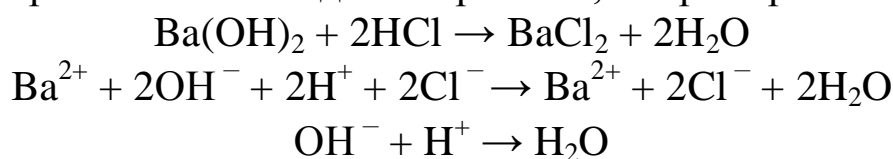
2. Образование труднорастворимых веществ. Также как и образование газа, формирование в системе новой фазы – осадка, не растворяющегося в воде – является признаком протекания реакции преимущественно в прямом направлении. Например, реакция взаимодействия солей бария с серной кислотой:



Многие труднорастворимые вещества обладают хорошей электролитической силой. То есть те молекулы, которые переходят в раствор, могут диссоциировать. Вычислить количество ионов, необходимое для образования твердой фазы можно, используя величину ПР данного соединения. Согласно табличным данным для 25°C ПР (BaSO_4) = $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$. Эта величина означает, что как только концентрации катиона бария и сульфат аниона будут равны 10^{-5} моль/л каждая, начнётся образование осадка труднорастворимого вещества. Если ионов будет меньше, то их не хватит для этого процесса, а при более высоком содержании катионов и анионов, осадок будет формироваться. Таким образом, количество ионов труднорастворимого электролита в насыщенном растворе характеризуется величиной его ПР.

- ✓ К труднорастворимым электролитам принято относить соединения для которых $PP < 10^{-10}$.

3. Образование слабых электролитов. Связывание ионов также происходит при образовании слабых электролитов: кислот, оснований, некоторых солей, а также воды. Вещества со слабой электролитической силой преимущественно существуют в растворе в молекулярной форме. Вода является одним из самых слабых электролитов $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$, поэтому реакции нейтрализации практически всегда необратимы, например:



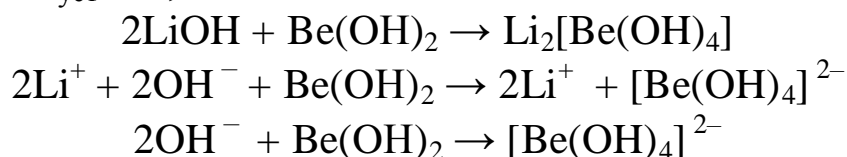
Критерием преимущественного протекания реакции в прямом направлении является константа диссоциации образующегося слабого электролита. Чем меньше K_d вещества, тем сильнее равновесие будет смещено в сторону его образования.

- ✓ **Слабыми электролитами**, практически необратимо образующимися в ходе реакции, принято считать вещества для которых $K_d < 10^{-5}$.

4. Образование комплексных ионов и соединений. Формирование прочной координационной сферы является признаком необратимости обменной реакции. Чем больше константа устойчивости образующегося комплекса, тем сильнее равновесие будет смещено в сторону его образования.

- ✓ Реакция комплексообразования протекает практически необратимо, если общая константа устойчивости образующегося комплексного соединения $K_{уст} > 10^8$.

В качестве примера можно привести реакцию образования тетрагидроксобериллата лития, константа устойчивости которого составляет $K_{уст} = 4,0 \cdot 10^{18}$.





ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 7.1-7.4

	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) HNO_2 , $K_{\text{д}} = 4,3 \cdot 10^{-4}$ б) NH_4OH , $K_{\text{д}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ в) HCN , $K_{\text{д}} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ г) HClO , $K_{\text{д}} = 3,9 \cdot 10^{-8}$ Ответ: _____	
3.	Чему равна степень диссоциации NH_4OH в растворе с концентрацией 0,1 моль/л, если $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,7 \cdot 10^{-5}$	а) 1% б) 1,3% в) 13% г) 4%	
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) $\lg K_{\text{уст}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}) = 7,5$	
6.	Сравнив значения ПР веществ, выберите самое труднорастворимое...	а) ПР = 12,0 б) ПР = 5,1 в) ПР = 19,3 г) ПР = 7,5	
7.	Вычислите значения $\text{p}K_{\text{д}}$ и pПР	Значения: а) $K_{\text{д}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$ б) $\text{ПР} = 7,8 \cdot 10^{-18}$ в) $K_{\text{д}} = 8,3 \cdot 10^{-5}$ г) $\text{ПР} = 3,4 \cdot 10^{-8}$	Ответы: а) $\text{p}K_{\text{д}} = \dots$ б) $\text{pПР} = \dots$ в) $\text{p}K_{\text{д}} = \dots$ г) $\text{pПР} = \dots$

8.	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) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{Na}^+$
9.	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) $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4\text{OH}$
10.	Сокращенному 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 KOH б) FeCl_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в) Fe_2S_3 и KOH г) FePO_4 и NH_4OH
11.	Сокращенному молекулярно-ионному уравнению $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$ соответствует взаимодействие между ...	а) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и K_2CO_3 б) CaCl_2 и Na_2CO_3 в) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и BaCO_3 г) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgCO_3
12.	Сокращенному молекулярно-ионному уравнению $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2$ соответствует взаимодействие между ...	а) Cu и NaOH б) CuCl_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в) CuSO_4 и NaOH г) CuO и H_2O



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ПО ТЕМАМ 7.1-7.4

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

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

3. Что такое степень диссоциации? Объясните влияние состава раствора, температуры и концентрации раствора на величину степени диссоциации. Что такое константа диссоциации, и от каких факторов она зависит?

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 между степенью и константой диссоциации? Запишите выражение закона разбавления Оствальда для слабых электролитов.

6. Как происходит диссоциация комплексных соединений в водных растворах, и какие параметры её характеризуют? От чего зависит устойчивость комплексных соединений?

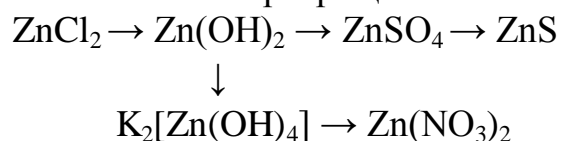
7. Назовите признаки необратимости ионных реакций в растворах электролитов и приведите свои примеры к ним. Какие параметры характеризуют глубину протекания ионных реакций обмена в растворах?

8. Вычислите константу диссоциации муравьиной кислоты НСООН в растворе с молярной концентрацией $0,1$ моль/л, если степень её диссоциации $\alpha = 0,013$.

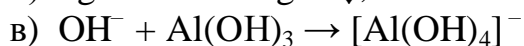
9. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ $K_d = 1,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислите степень её диссоциации в растворе с молярной концентрацией $0,001$ моль/л.

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

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



12. Составьте по два молекулярных уравнения к сокращённым ионным: а) $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;



7.5 Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели

В 1894 году немецкий физик Фридрих Кольрауш, используя метод электрической проводимости, определил содержание ионов в чистой воде и степень её диссоциации ($1,8 \cdot 10^{-7} \%$), доказав этим, что вода является электролитом. Процесс электролитического распада происходит при взаимодействии полярных молекул с образованием гидроксид-анионов OH^- и катионов оксония H_3O^+ , которые для краткости обозначают H^+ :



Константа диссоциации воды, измеренная Ф. Кольраушом при комнатной температуре (22-25 °C), составляет:

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

Так как степень диссоциации воды крайне низка, то можно считать, что практически все молекулы воды недиссоциированы, а концентрация её недиссоциированных молекул – величина постоянная. Один литр воды имеет массу 1000 г, а молярная концентрация воды в воде будет равна $1000/18 = 55,56$ моль/л. Подставив числовые значения в уравнение и проведя математические расчёты, получим:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (7.2)$$

- ✓ **Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах при определённой температуре есть величина постоянная и называется ионным произведением воды (K_w).**

Так как ионное произведение воды постоянная величина, то увеличение содержания в растворе одного из составляющих его ионов (H^+ или OH^-) ведёт к соответствующему снижению содержания концентрации другого. При равенстве концентраций $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ реакция среды нейтральная, если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то среда будет кислой, а при $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – щелочной. Так как концентрации ионов водорода и гидроксила выражены отрицательной степенью числа 10, это создает неудобства при расчёте концентрации. Сёренсен в 1920 г. ввел новое понятие «рН», где

концентрация ионов водорода выражается в виде её десятичного логарифма:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

- ✓ **Величина pH раствора – это отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов водорода в этом растворе.**

Аналогичным образом концентрация гидроксид-ионов может быть выражена как $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$. Логарифмирование уравнения ионного произведения воды и перемена знака дают:

$$-\lg [\text{H}^+] - (-\lg [\text{OH}^-]) = 14.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

На практике величиной pOH не пользуются, так как она зависит от pH, значения которого достаточно, чтобы охарактеризовать кислотность или щёлочность раствора.

Проанализируем, какие значения принимает pH в растворах с разным содержанием катионов водорода или гидроксид-ионов.

- ✓ В чистой воде и *нейтральных растворах* $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, поэтому водородный показатель равен гидроксильному показателю:

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

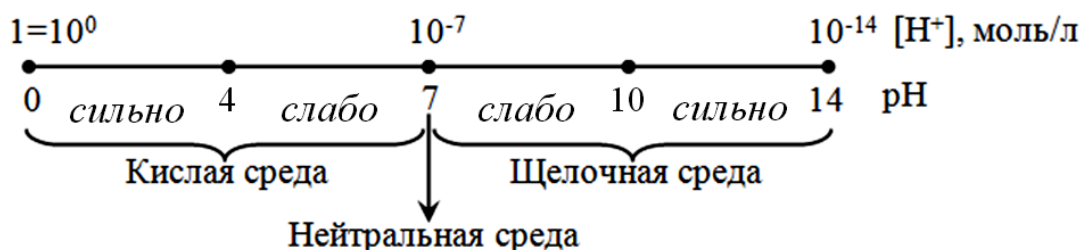
- ✓ В *кислых растворах* $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, следовательно, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения меньше семи:

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

- ✓ В *щелочных растворах* $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, следовательно, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. Значит, водородный показатель принимает значения больше семи:

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

В зависимости от степени отклонения величины pH от нейтральной среды условно принято выделять слабокислые, сильнокислые, слабощелочные и сильнощелочные водные растворы. Для этого удобно пользоваться шкалой pH:



Сильнокислые или сильнощелочные растворы содержат достаточно большие количества свободных кислот или оснований. Слабокислые и слабощелочные растворы содержат либо кислоты и основания в малых концентрациях, либо соли, способные вступать в реакции гидролиза.

Шкала рН не ограничивается пределами от 0 до 14. Например, концентрированные растворы минеральных кислот могут иметь значения рН меньше 0, а щелочей больше 14. Присутствие в растворе органических растворителей понижает степень диссоциации воды и рН такого раствора может быть гораздо выше 14. Существующие приборы для измерения рН (иономеры, рН-метры и др.), позволяют измерять рН растворов в пределах от -1 до +19.

При вычислении рН растворов помимо концентрации следует учитывать силу электролитов и механизм их диссоциации. Молекулы сильных электролитов полностью диссоциируют на ионы в растворах, а слабые электролиты распадаются на ионы в очень малой степени. Поэтому вычисление равновесной концентрации ионов H^+ или OH^- в растворах сильных и слабых электролитов требует разных подходов.

В расчётах можно использовать молярную (c_m) или нормальную (c_n) концентрации, между которыми существует взаимосвязь $c_n = n \cdot c_m$, где n – число эквивалентов вещества, участвующих в процессе. Для кислот n совпадает с числом отщепляющихся от молекулы катионов водорода, для оснований – с числом гидроксид анионов. В случае электролитов, диссоциирующих только по первой ступени, $c_n = c_m$.

Далее приводится алгоритм*, которого следует придерживаться при решении подобных задач.

* В данном учебном пособии приводится способ расчёта рН, без учёта коэффициентов активности ионов.

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

2. Определить к какому типу электролитов относится данная кислота или основание. Найти степень диссоциации (α). В случае сильных электролитов α приравнивают к единице, а для слабых – рассчитывают по закону Оствальда, используя значение константы диссоциации слабого электролита (см. приложение).

3. Вычислить равновесную концентрацию катионов водорода с учётом способа выражения концентрации раствора, пользуясь формулами из табл. 7.2:

Таблица 7.2. 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 $\alpha < 1$	$[\text{H}^+] = c_M \cdot \alpha = \sqrt{K_i \cdot c_M}$	$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{c_M \cdot \alpha} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_i \cdot c_M}}$

Обозначение: K_i – константа данной i -й ступени диссоциации электролита.

4. Вычислить рН раствора, подставив значение $[\text{H}^+]$ в формулу: **$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$** .

Решим несколько типовых задач:

1). Вычислите рН раствора азотной кислоты с молярной концентрацией 0,001 моль/л.

Решение: 1. $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

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: $[\text{H}^+] = c_M \cdot n = 0,001 \cdot 1 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

4. Вычислим $\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$.

Ответ: $\text{pH} = 3$

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

Решение: 1. $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$

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 α 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:

$$[\text{H}^+] = c_M \cdot \alpha = 0,1 \cdot 7,9 \cdot 10^{-5} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Можно воспользоваться второй частью этой формулы, которая позволяет избежать дополнительного вычисления степени диссоциации:

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

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

Ответ: $pH = 5,1$.

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

Решение: 1. $\text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$

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:

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

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

Ответ: $pH = 13$.

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

Решение: 1. $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

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:

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

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

Ответ: $pH = 10,1$.

Экспериментально оценить характер среды водного раствора можно с помощью индикаторов – веществ, имеющих в кислой, нейтральной или щелочной среде разный цвет. Для точного измерения pH используют специальные приборы – pH -метры, датчиками в которых служат электроды, чувствительные к катионам водорода (рис. 7.2 а). В случае приблизительного измерения pH применяют индикаторные полоски, представляющие собой фильтровальную бумагу, пропитанную специальным составом, включающим индикаторы. После помещения на полоску такой бумаги капли испытуемого раствора оттенок бумаги сравнивают с цветовой шкалой, откалиброванной в единицах pH (рис. 7.2 б).

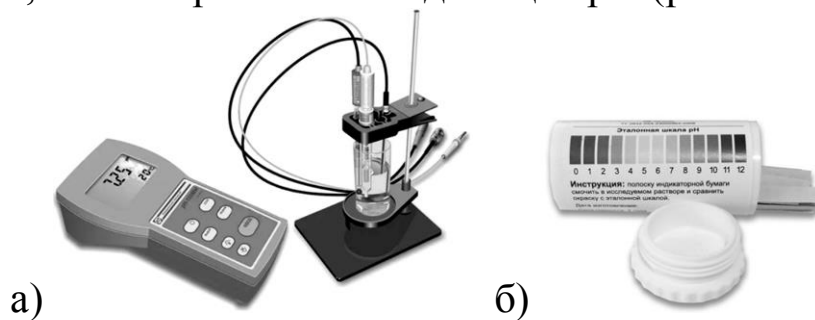


Рисунок 7.2 Устройства для измерения pH растворов: а) pH -метр pH -150МИ, б) набор универсальной индикаторной бумаги 0-12.

Роль характера среды водных растворов для природных процессов

Значение величины рН важно для оценки качества воды. Величина рН большинства поверхностных вод колеблется в пределах 6,5-8,5. Подземные воды могут иметь более низкие значения. Такими являются, например, железосодержащие рудничные воды, а также воды болот, содержащие значительное количество гумусовых кислот. Водные вытяжки из чернозёмов различного типа имеют слабокислую, а из солонцовых почв – слабощелочную реакцию.

Для данного конкретного водного объекта обычно значение рН постоянно. Поэтому отклонение от известного постоянного значения рН служит признаком загрязнения воды. Дистиллированная вода при соприкосновении с воздухом вследствие растворения CO_2 имеет слабокислую реакцию ($\text{pH} \approx 5,6$). Морская и океаническая воды имеют слабощелочной характер среды (pH в пределах 8,2-8,5), так как содержат в своём составе соли, гидролизующиеся по аниону. Примеры некоторых природных водных растворов приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3 Значение рН в некоторых природных растворах и биожидкостях (в норме)

Раствор	рН
Апельсиновый сок	3,0 – 4,0
Томатный сок	4,3
Молоко	6,35 – 6,85
Нейтральная почва	6,5 – 7,0
Дистиллированная вода	5,6 – 6,5
Водопроводная вода	7,5
Морская вода	8,2 – 8,5
Сыворотка крови	7,35 – 7,45
Слюна	6,35 – 6,85
Чистый желудочный сок	0,9 – 1,1
Моча	4,8 – 7,5

Протекание биохимических реакций в тканях и клетках животных происходит с участием ферментов, активность которых проявляется в определённом интервале рН. Например, расщепление пептидных связей белков в желудке происходит под действием пепсина при $\text{pH} = 1,5$, а ферменты сока поджелудочной железы

в кишечнике катализируют гидролиз пептидов и белков при $pH = 7,5-8,0$. Фермент слюны – амилаза, позволяющий расщеплять крахмал и гликоген до мальтозы, проявляет активность при $pH = 6,7$. Одним из важных свойств живых организмов является способность поддерживать *кислотно-основной гомеостаз* – постоянство pH биологических жидкостей. Нарушение этого баланса со смещением pH в кислую область называют *ацидозом*, а в щелочную – *алкалозом*. Длительное нарушение кислотно-основного гомеостаза может стать причиной серьёзных заболеваний.

От характера среды водных растворов зависит жизнедеятельность многих микроорганизмов. Например, процесс силосования представляет собой микробный ферментативный способ заготовки сочных кормов – *силоса*. В брожении углеводов, содержащихся в зелёной массе растений, участвуют разные микроорганизмы: молочнокислые бактерии, клостридии, энтеробактерии. В анаэробных условиях клостридии и энтеробактерии лучше всего растут при $pH = 7,0-7,4$. По мере увеличения количества образующихся в процессе брожения органических кислот уровень pH силосной массы снижается. В кислой среде при pH ниже 4 рост данных микроорганизмов подавляется. Для роста и развития молочнокислых бактерий оптимальное значение pH составляет 3,8-4,2. Образующаяся в молочнокислом брожении сахаров молочная кислота сильно увеличивает кислотность силоса и одновременно является натуральным консервантом, подавляющим деятельность токсичных и болезнетворных микроорганизмов.

Характер среды почв имеет существенное значение для направления почвенных процессов и уровня плодородия почв. Так для чернозёмов, коричневых почв, серозёмов характерен нейтральный характер среды. Щелочная среда формируется на солонцовых и солонцеватых почвах. Кислые условия характерны для почв влажных лесов. Уровень pH влияет на протекание процессов почвообразования (растворение и осаждение, коагуляция и пептизация), роста и развития микроорганизмов, важен для питания растений. Оптимальный для роста и развития растений диапазон pH индивидуален. Например, абрикос не выносит кислой среды и растёт даже на щелочных почвах, а груша и яблоня хорошо развиваются на слабокислых почвах и совершенно не

выносят щелочной среды. В таблице 7.4 представлены оптимальные значения рН для роста и развития некоторых сельскохозяйственных культур.

Таблица 7.4 Оптимальные для роста растений значения рН

Растение	рН	Растение	рН
Пшеница	6,6 – 7,5 – 8,5	Сахарная свекла	6,5 – 7,5
Рожь	5,5 – 7,2	Картофель	5,3 – 8,0
Овес	5,0 – 7,5	Фасоль	7,0 – 8,0
Кукуруза	6,0 – 8,5	Горох	6,0 – 7,5
Рис	6,0 – 8,7	Яблоня	6,5 – 7,5
Люцерна	7,0 – 8,3	Абрикос	7,0 – 8,5
Клевер	6,0 – 6,5	Вишня	6,5 – 8,5

Поддержание оптимальных значений рН в биожидкостях живых организмов является очень важным фактором их роста и развития. Сохранять кислотно-основной гомеостаз помогают буферные системы.

7.6 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 катионов аммония, в соответствии с принципом Ле-Шателье, подавляет процесс диссоциации слабого электролита:



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 одноимённым ионом.

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

В состав буферного раствора входят 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 7.4.

Таблица 7.4 Буферные растворы

Буферный раствор	Предел действия	Слабый электролит	Соль слабого электролита
Ацетатный	pH = 4÷6	Уксусная кислота CH ₃ COOH	Ацетат натрия CH ₃ COONa
Аммиачный	pH = 8÷10	Гидроксид аммония NH ₄ OH	Хлорид аммония NH ₄ Cl
Фосфатный	pH = 6÷8	Дигидрофосфат анион H ₂ PO ₄ ⁻	Гидрофосфат анион 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 H⁺ или OH⁻ с образованием слабого электролита. В результате исходная концентрация катионов водорода (pH) в растворе сохраняется без изменения. К примеру, при добавлении растворов кислоты и основания к ацетатному буферному раствору протекают процессы:

Буферный раствор	Добавление ионов	Протекающий процесс, <u>слабый электролит</u>	Результат
CH ₃ COOH и CH ₃ COO ⁻	+ H ⁺ =>	CH ₃ COO ⁻ + H ⁺ → <u>CH₃COOH</u>	pH не меняется
	+ OH ⁻ =>	CH ₃ COOH + OH ⁻ → → CH ₃ COO ⁻ + <u>H₂O</u>	

При разбавлении буферного раствора одновременно уменьшается концентрация всех компонентов, однако степень диссоциации слабого электролита растёт. Поэтому соотношение ионов, определяющих значение pH, остаётся постоянным. Разбавление буферной системы до определённых пределов не влияет на изменение pH, но сильно влияет на буферную ёмкость.

- ✓ **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%.

Если сместить рН буферной смеси более чем на единицу, то происходит её разрушение. Смещение рН буферной смеси в пределах единицы снижает буферную ёмкость по одному из компонентов, но повышает по другому. Так как буферное действие проявляется в пределах $\text{pH} \pm 1$, то каждая буферная смесь характеризуется пределом, в котором может быть использована (табл. 7.4).

Значение рН, создаваемое буферными смесями, зависит от константы диссоциации слабого электролита, входящего в состав смеси и от соотношения концентраций компонентов. Расчёт рН буферных растворов производят по формулам:

Кислая буферная смесь:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{c_{\text{к}}}{c_{\text{с}}}$$

Основная буферная смесь:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{с}}}$$

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.

Значение буферных систем

Буферные смеси играют большую роль при функционировании биологических систем. Состояние внутренней среды организмов в большей степени связано с концентрацией водородных ионов. Активность процессов, протекающих в тканях, зависит от рН. Изменение интервала рН может влиять на направление ферментативного процесса. Например, тканевые катепсины в

нейтральной среде катализируют синтез белка, а в кислой его распад. Постоянство рН крови определяется фосфатной и карбонатной буферными смесями. Последняя определяет рН крови в соответствии с уравнением:

$$\text{pH} = 6,35 - \lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Повышение содержания диоксида углерода в воздухе вызывает увеличение его растворимости в крови и смещение рН в кислую область, что нарушает нормальное протекание биохимических реакций.

В составе крови насчитывается несколько буферных систем. Наиболее мощной является гемоглобиновый буфер – смесь гемоглобина, являющегося слабой кислотой, и его калиевой соли. Гемоглобиновый буфер обеспечивает около 75 % буферной ёмкости крови. Характерным для биологических систем является белковый буфер – смесь протеина и его соли.

При кондиционировании воды поддержание оптимальной величины рН также является необходимым. Биологическая очистка воды требует постоянства рН для нормального функционирования очищающих микроорганизмов. Так буферные свойства иловой воды определяются наличием карбонатной, аммонийной и фосфатной буферных смесей. Кислые и щелочные стоки, попадающие в водоемы, нейтрализуются карбонатной буферной системой природных вод ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$). В щелочной воде ($\text{pH} > 8,5$) буферные свойства природных вод определяются смесью карбонатов и гидрокарбонатов.

Жизнедеятельность почвенных микроорганизмов осуществляется в узком диапазоне рН. Повышение кислотности почвы приводит к угнетению деятельности бактерий и нарушению процессов разложения органических веществ. В результате в почве происходит накопление аммония вместо нитратов. Благодаря буферной ёмкости, формируемой гуминовыми кислотами, почва, несмотря на неблагоприятное воздействие кислотных дождей, способна сохранять постоянную концентрацию катионов H^+ .

7.7 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. Фактически гидролиз – это взаимодействие обратное реакции нейтрализации, характерное для солей, образованных слабыми электролитами.

✓ **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.

✓ **Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием не гидролизуются.**

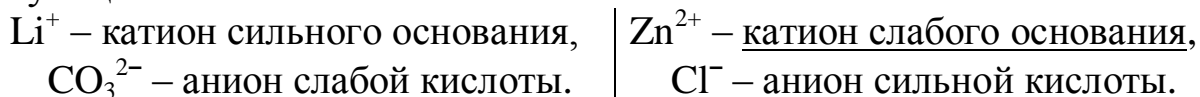
Составляя уравнения гидролиза солей, учитывают диссоциацию соли, силу, образовавших её электролитов, записывают схемы взаимодействий, начиная с сокращённого ионного, затем – полного ионного уравнения и в конце составляют молекулярное уравнение гидролиза.

Разберём составление уравнений гидролиза на примере солей: карбоната лития и хлорида цинка.

1. Записывают уравнение диссоциации солей:



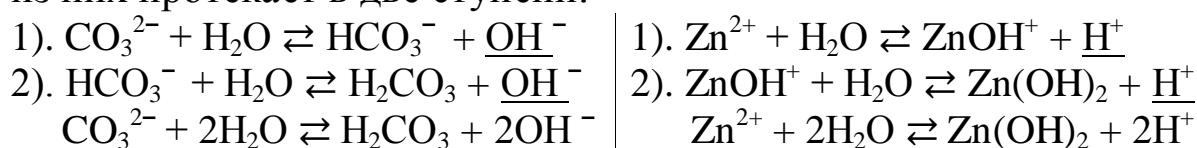
Определяют электролитическую силу кислоты и основания, образующих соль:



2. Определяют тип гидролиза:



Записывают сокращённое ионное уравнение гидролиза. Так как гидролизующиеся ионы – двухзарядные, гидролиз для каждого из них протекает в две ступени:

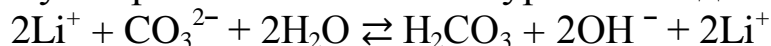


3. Определяют характер среды водного раствора соли.

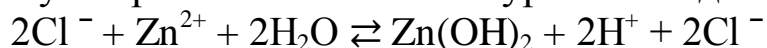
В результате гидролиза в водном растворе Li_2CO_3 происходит образование гидроксид-ионов, поэтому формируется щелочная среда, а в растворе ZnCl_2 – кислая среда, так как образуются катионы водорода.

4. Для каждой из ступеней гидролиза, а также для суммарного процесса составляют полное ионное уравнение, добавляя в левую и правую части уравнения ионы, не вступавшие в гидролиз.

Суммарное полное ионное уравнение для Li_2CO_3 :

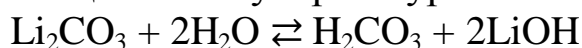


Суммарное полное ионное уравнение для ZnCl_2 :

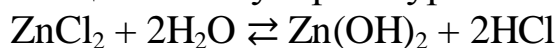


5. Молекулярную форму уравнения записывают, соединяя ионы с учётом знаков заряда в молекулы.

Общее молекулярное уравнение гидролиза Li_2CO_3 :



Общее молекулярное уравнение гидролиза ZnCl_2 :

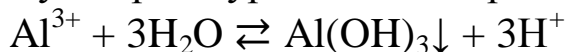


Реакция гидролиза чаще всего является обратимой, однако, в том случае, если в результате взаимодействия продукты реакции выделяются из раствора в виде нерастворимых или газообразных соединений, гидролиз становится **необратимым**. Например, в

водном растворе $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ в результате протекания обменных реакций между ионами соли и ионами воды присутствует осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и выделяются продукты распада угольной кислоты:

$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-}$ – соль слабой кислоты и слабого основания. Гидролиз будет протекать по катиону и по аниону.

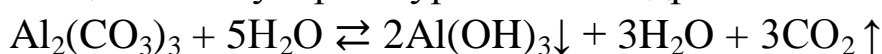
Суммарное уравнение гидролиза по катиону имеет вид:



Суммарное уравнение гидролиза по аниону:



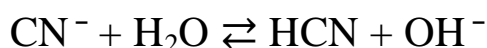
Общее молекулярное уравнение гидролиза:



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 солей стоит прочерк “–”.

По аналогии с процессом диссоциации гидролиз характеризуется *степенью гидролиза* $\alpha_{\text{г}}$, которая равна отношению количества гидролизовавшихся молекул к общему количеству молекул соли в растворе. Степень гидролиза зависит от природы вещества, концентрации и температуры раствора.

Гидролиз, также как и другие обратимые реакции, характеризуется константой равновесия. В случае гидролиза цианида калия – соли сильного основания и слабой кислоты, уравнение и константа равновесия выглядят так:



$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как в разбавленных растворах концентрация недиссоциированных молекул воды неизменна, также как и константа равновесия при данной температуре, произведение $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ будет константой. Эту величину называют *константой гидролиза* $K_{\text{гидр}}$.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

Используя выражение 7.2 ионного произведения воды (K_W), после преобразований, константу гидролиза можно записать как отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита:

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

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

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

Эти уравнения показывают, что чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем больше величина $K_{\text{гидр}}$, то есть гидролиз будет протекать сильнее.

В соответствии с законом действующих масс разбавление водного раствора соли приводит к усилению гидролиза. Так как гидролиз – процесс обратимый, то равновесие его реакций можно смещать вправо связыванием OH^- или H^+ -ионов добавлением в раствор соответствующих кислот или оснований. Увеличение температуры также повышает степень гидролиза, потому что ему чаще всего сопутствует эндотермический тепловой эффект.

В целом можно выделить следующие закономерности.

- ✓ Глубина протекания гидролиза зависит от:
 - силы слабого электролита, образующего соль;
 - концентрации соли;
 - состава раствора;
 - температуры.

Значение гидролиза в природе и технике

В результате протекания гидrolитических процессов происходит существенное изменение вещественного состава окружающей среды. Гидролиз соединений, входящих в состав горных пород является одним из основных геохимических и почвообразующих процессов. Благодаря гидролизу в водоёмах формируется естественный характер среды – нейтральный, кислый или щелочной. Целенаправленное понижение кислотности почв в ре-

зультате гидролиза лежит в основе их известкования – химического способа мелиорации.

Реакции гидролиза широко используются в очистке питьевых и промышленных вод. Так, соли алюминия применяются в качестве коагулянтов. Необратимое гидролитическое образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ в карбонатсодержащих растворах позволяет проводить соосаждение других примесей и способствует очистке воды. Гидролиз применяется при обезжелезивании вод в процессе их аэрации. Для этого воду насыщают кислородом, который окисляет железо до трёхвалентного состояния. Затем начинается отделение осадка гидроксида железа (III), образующегося в результате гидролиза катионов Fe^{3+} .

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. Гидролитическое превращение органических веществ широко используется при получении пищевых ингредиентов: декстринов, мальтозы, глюкозы из крахмалсодержащего сырья. Путём гидролиза белков получают такие ценные компоненты кормов и продуктов питания, как пептиды и аминокислоты. Гидролиз жиров используют при получении глицерина и моющих средств.

Реакции гидролитического расщепления, протекающие в живых организмах, являются каталитическими. В роли катализаторов выступают специфические ферменты. Так, амилазы расщепляют углеводы, в процессе усвоения жиров участвует фермент липаза, а расщепление белков происходит под влиянием протеаз.

Важным с точки зрения биологии процессом является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ). АТФ относится к бионеорганическим соединениям, так как состоит из органической части – аденозина, и неорганической – трёх фосфатных групп, связанных между собой в цепь. Главным источником энергии для многих биологических процессов – ионного транспорта, электрической активности нервных клеток, сокращения мышц, биосинтеза белка – является гидролиз АТФ.



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА
по темам 7.5-7.7

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 ряд верных значений: 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	
5.	Укажите вещества, образующие буферные растворы ... (несколько вариантов ответа)	а) HCl и NaCl б) HCN и KCN в) NaOH и Na_2SO_4 г) $Zn(OH)_2$ и $Zn(NO_3)_2$	
6.	Нейтральный характер среды наблюдается в растворе ...	а) $CuSO_4$ б) KCl в) CH_3COONa г) Na_2CO_3	
7.	Кислый характер среды наблюдается в растворах ... (несколько вариантов ответа)	а) $CrCl_3$ б) $Pb(NO_3)_2$ в) Na_3PO_4 г) K_2CO_3	
8.	Щелочной характер среды наблюдается в растворах ... (несколько вариантов ответа)	а) $ZnSO_4$ б) Li_2CO_3 в) K_3PO_4 г) $AlCl_3$	



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ТЕМАМ 7.5-7.7

1. Приведите определение и 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 растворах?
3. Как меняется степень диссоциации слабого электролита при разбавлении? Рассчитайте рН и объясните причину различия его значений в растворах уксусной кислоты с концентрациями: а) 0,1 моль/л, б) 0,01 моль/л, в) 0,001 моль/л.
4. Что такое кислотно-основной гомеостаз? Опишите роль характера среды водных растворов для жизнедеятельности растений и животных.
5. Какими свойствами обладают буферные растворы? Приведите примеры буферных систем. Объясните механизм буферного действия на примере аммиачного буферного раствора.
6. Опишите значение буферных растворов для природных систем.
7. 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.
8. Что такое гидролиз? Перечислите типы гидролиза и этапы составления реакций гидролиза.
9. Составьте возможные уравнения гидролиза солей: CuCl_2 , KCN , Na_2SO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 . Укажите характер среды растворов.
10. От каких факторов зависит степень гидролиза и константа гидролиза соли? Как уменьшить степень гидролиза соли?
11. Опишите значение гидролиза в природе и технике.



8 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

8.1 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 (тема 2.3).

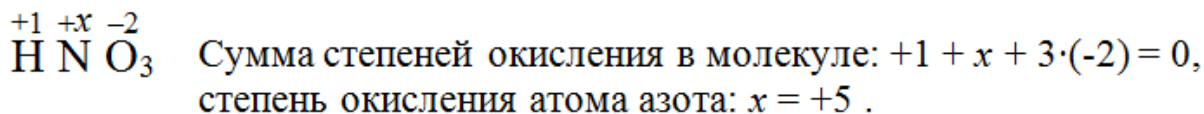
- ✓ **Степень окисления** – это условный заряд атома, показывающий количество отданных или принятых им электронов, при образовании ионных связей в молекуле или ионе.

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 придерживаются следующих правил:

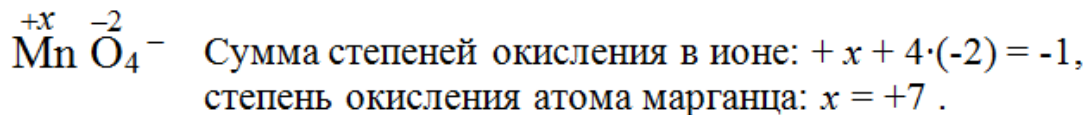
1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
2. Степени окисления катионов равны:
 - для щелочных металлов +1,
 - для щелочно-земельных и цинка +2,
 - для бора, алюминия, скандия +3.
3. Водород во всех своих соединениях имеет степень окисления +1. Исключение составляют гидриды металлов, 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 x в азотной кислоте:



2). Вычислим степень окисления марганца в перманганат-ионе:



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 промежуточной степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^- , S^{2-} , CO , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O_2 в кислой среде);
- одноатомные ионы элементов в низшей или низкой степени окисления (I^- , S^{2-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+}).

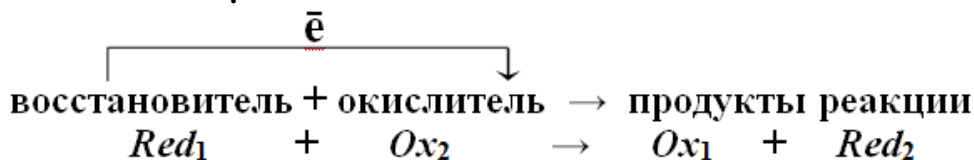
✓ Частица, принимающая электроны, называется **окислителем**. Окисленную форму вещества обозначают символом *Ox* (от англ. *oxidation* – окисление).

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-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 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^+)

Окислительно-восстановительная реакция сводится к протеканию двух сопряжённых процессов.

- ✓ Процесс отдачи электронов называется **окислением** и записывается в виде полуреакции $Red - n\bar{e} \rightarrow Ox$;
- ✓ Процесс принятия электронов называется **восстановлением**, его полуреакция выглядит следующим образом $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

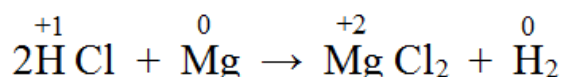


где Ox_1 и Red_1 , а также Ox_2 и Red_2 – пары окисленных и восстановленных форм участников реакции.

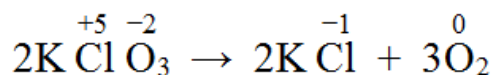
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Формально окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы.

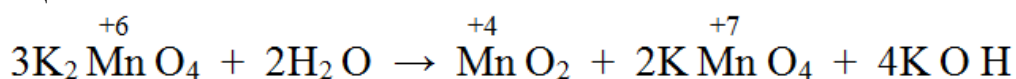
- *Межмолекулярного окисления-восстановления* – реакции, в которых окислитель и восстановитель представлены разными веществами:



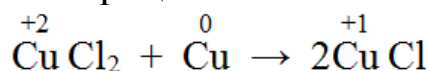
- *Внутримолекулярного окисления-восстановления* – реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя входят в состав одной молекулы:



- *Диспропорционирования* – реакции, в которых атомы одного и того же элемента, находясь в одной молекуле, участвуют в процессах окисления и восстановления:



- *Конпропорционирования** – реакции, в которых атомы элемента с разной степенью окисления, находясь в молекулах разных веществ, участвуют в процессах окисления и восстановления:



* Используются также термины «сопропорционирование», «контрдиспропорционирование» и «компропорционирование».



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВETИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА
по теме 8.1**

	ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1.	Укажите степень окисления атома азота в молекулах: а) N_2O б) HNO_2 в) NH_3 г) $Ca(NO_3)_2$	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____
2.	Укажите степень окисления атома серы в ионах: а) SO_3^{2-} б) $S_2O_3^{2-}$ в) SO_4^{2-} г) HSO_4^-	а) _____ б) _____ в) _____ г) _____
3.	В химической реакции, протекающей в водном растворе $KMnO_4 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$, окислителем является ...	а) Na_2S б) H_2O в) H_2SO_4 г) $KMnO_4$
4.	В химической реакции, протекающей в водном растворе $K_2S + NaClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow S + NaCl +$ $+ K_2SO_4 + H_2O$, восстановителем является ...	а) K_2S б) H_2SO_4 в) $NaClO_3$ г) H_2O
5.	При взаимодействии $3C + 4HNO_3 \rightarrow 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$, процесс окисления происходит с ...	а) C б) HNO_3 в) CO_2 г) NO
6.	При взаимодействии $4HClO_3 + 3H_2S \rightarrow 3H_2SO_4 + 4HCl$, процесс восстановления происходит с ...	а) $HClO_3$ б) H_2S в) HCl г) H_2SO_4

8.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При протекании окислительно-восстановительных реакций всегда соблюдается правило:

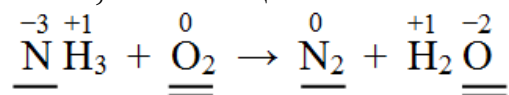
- ✓ Число отданных восстановителем и принятых окислителем электронов должно совпадать, так как в целом химическая система – электронейтральна.

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.

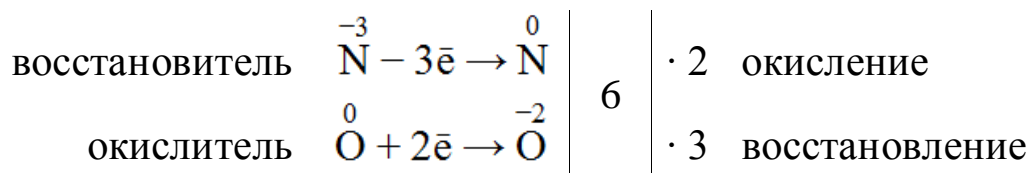
Рассмотрим порядок действий при составлении уравнений реакций методом электронного баланса:

1. Составляют схему реакции и расставляют степени окисления атомов в молекулах исходных веществ и продуктах реакции. Определяют атомы, меняющие степени окисления:

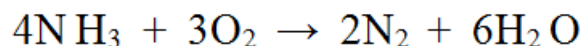


В данном случае степени окисления меняются у атомов азота и кислорода.

2. Для каждого такого элемента составляют полуреакции окисления и восстановления и определяют добавочные множители для уравнивания количества отданных и принятых электронов:



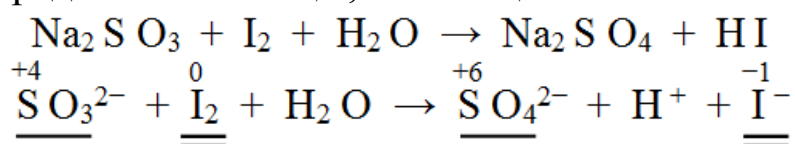
3. Учитывая стехиометрические индексы в молекулах веществ расставляют коэффициенты-множители в уравнении реакции. Уравнивают количество атомов, не принимающих участия в процессах окисления и восстановления.



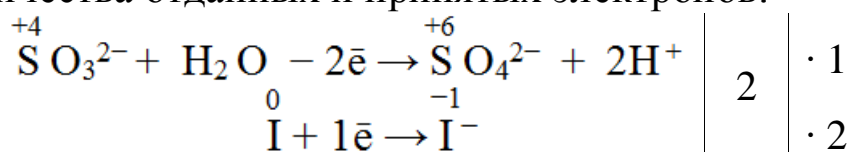
Метод полуреакций или **ионно-электронных уравнений** применим к реакциям, протекающим в растворах с участием электролитов. Этот метод предполагает составление баланса электронов с учётом реально участвующих в процессах окисления и восстановления частиц – атомов, молекул и ионов. Поэтому данный метод в большей степени соответствует реальным превращениям в системе, чем формальный метод электронного баланса.

Рассмотрим порядок действий при составлении уравнений реакций методом ионно-электронного баланса:

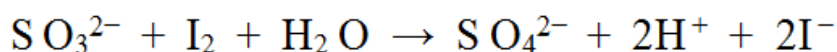
1. Составляют схему реакции и записывают её сокращённое ионно-молекулярное уравнение. Расставляют степени окисления атомов и определяют частицы, меняющие степени окисления:



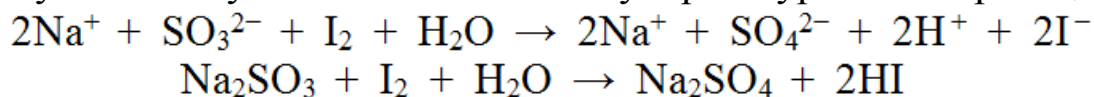
2. Для каждого участника процессов окисления и восстановления составляют ионно-электронные полуреакции. В схемы перехода электронов, в их левую и правую части, добавляют молекулы воды и продукты её диссоциации, так, чтобы уравнивать количество атомов кислорода и водорода, учитывая при этом характер среды. Определяют добавочные множители для уравнивания количества отданных и принятых электронов:



3. Сложить левые и правые части уравнений с учётом добавочных коэффициентов-множителей:



4. Добавляют в левую и правую части уравнения ионы, не принимавшие участие в окислительно-восстановительном превращении (в данном случае катионы натрия). Объединяя ионы в формулы молекул записывают молекулярное уравнение реакции:



Полуреакции, получаемые при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, отражают реальные процессы, однако их нельзя отождествлять с механизмом протекания реакций. Характер и направление окислительно-восстановительных реакций зависят от природы реагирующих веществ, концентрации, pH, температуры и присутствия катализаторов.

8.3 Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Понятия «окислитель» и «восстановитель» характеризуют роли участников процессов окисления и восстановления и применимы к конкретному взаимодействию. Изменение условий протекания данной реакции: другие концентрация и температура, характер среды, появление других веществ – могут поменять эти роли. Иными словами, активность или роль вещества в окислительно-восстановительном процессе – величина относительная, она зависит от природы реагирующих веществ и условий проведения реакции.

Ещё одной особенностью окислительно-восстановительного взаимодействия является участие электронов. С точки зрения физики работа по переносу этих частиц из одной части системы в другую эквивалентна значению электрического потенциала. Поэтому процессы окисления и восстановления характеризуются величиной соответствующего потенциала:

окислительный потенциал E_{Ox} для процесса: $Red - n\bar{e} \rightarrow Ox$,
восстановительный потенциал E_{Red} для процесса: $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

Для сравнения окислительной активности веществ в равных условиях согласно международным соглашениям выбран восста-

новительный потенциал, который называют редокс-потенциалом $E_{Ox/Red}$.

- ✓ **Редокс-потенциал характеризует способность вещества присоединять электроны в данных условиях, превращаясь из окисленной формы в восстановленную.**

Помимо природы вещества на его окислительную активность влияют внешние факторы, такие как температура и концентрация, а в случае газов – давление. В 1881 году немецкий ученый Вальтер Нернст установил соотношение, названное *уравнением Нернста*:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K \quad (8.1)$$

где E° – стандартный редокс-потенциал пары Ox/Red , n – число электронов, принимаемых окисленной формой вещества; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, составляющая 96500 Кл/моль; K – константа равновесия, в выражение которой входят равновесные концентрации участников процесса. Для процесса восстановления константа равновесия имеет вид:



Уравнение Нернста часто записывают в упрощённой форме для комнатной температуры 298 К, подставив известные константы, учтя преобразование $\lg x = 2,3 \cdot \ln x$ и используя обратное выражение константы равновесия:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (8.2)$$

- ✓ **Стандартный редокс-потенциал представляет собой окислительно-восстановительный потенциал, измеренный в стандартных условиях, то есть при температуре 298 К и $[Ox] = [Red] = 1$ моль/л, относительно водородного электрода.**

Конструкция водородного электрода представляет собой инертную платиновую платину, опущенную в раствор, содержащий катионы водорода, на которую подается поток газообразного водорода. Значение окислительно-восстановительного потенциа-

ла для превращения $2\text{H}^+_{(р)} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_{2(г)}$, осуществляемого на поверхности платины при давлении 1 атм. и $[\text{H}^+] = 1$ моль/л (рН=0), было принято равным нулю. Значения стандартных редокс-потенциалов других окислительно-восстановительных пар измеряются относительно водородного электрода.

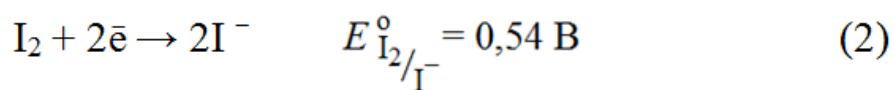
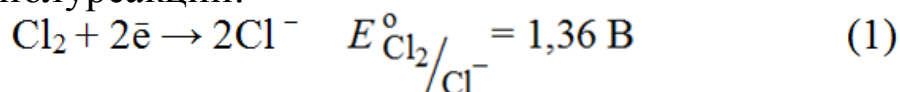
Величина стандартного редокс-потенциала вещества определяется только природой окисленной и восстановленной форм, является табличной величиной.

- ✓ Чем положительнее E° , тем сильнее выражены свойства окислителя и слабее свойства восстановителя у вещества.

Анализируя выражения 8.1 и 8.2 можно сделать выводы:

- ✓ 1. Редокс-потенциал зависит от природы окислительно-восстановительной пары, температуры и равновесных концентраций участников реакции.
- ✓ 2. Чем выше температура раствора и концентрация окисленной формы вещества, тем выше значение $E_{Ox/Red}$ и сильнее выражены окислительные свойства вещества.

Сравнивая табличные значения стандартных редокс-потенциалов для данных окислительно-восстановительных пар (см. приложения) можно сделать вывод о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции. В качестве примера рассмотрим две полуреакции:

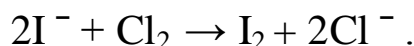


Стандартный редокс-потенциал первой реакции выше, значит Cl_2 обладает более выраженными свойствами окислителя, чем I_2 . Поэтому в данном взаимодействии молекулярный хлор восстанавливается, а с иодид-ионами происходит окисление. Запишем вторую полуреакцию, меняя её левую и правую части местами:

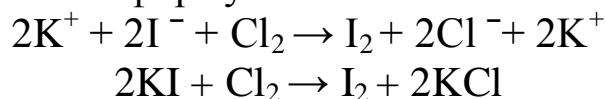


Поскольку количество отданных и принятых электронов в 1 и 2 полуреакциях совпадает, можно записать сокращённое ионно-

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 схемы уравнений окислительно-восстановительных реакций с учётом наиболее вероятного протекания процесса.

В случае необратимого протекания реакции исходные значения концентраций окислителя и восстановителя снижаются, а их редокс-потенциалы сближаются. В соответствии с уравнением 8.2 для окислителя, по мере уменьшения концентрации окисленной формы вещества *Ox*, происходит снижение величины $E_{Ox/Red}$. В свою очередь уменьшение концентрации восстановленной формы *Red* приводит к увеличению редокс-потенциала восстановителя. Следовательно, чем больше разница в окислительно-восстановительных свойствах реагентов для данных условий, тем более вероятно протекание реакции. При этом меняя температуру и концентрацию веществ можно влиять на глубину и скорость протекания окислительно-восстановительных процессов.

✓ **Окислительно-восстановительные реакции самопроизвольно протекают в направлении образования более слабых окислителя и восстановителя.**

Дополнительными факторами, делающими окислительно-восстановительную реакцию в растворе необратимой, являются процессы образования газа или выпадения осадка. В этом случае даже маловероятное взаимодействие становится возможным.

Большую роль в окислительно-восстановительных взаимодействиях играет катализ. В живых организмах при участии ферментов протекание окислительно-восстановительных реакций служит источником энергии.

Значение окислительно-восстановительных реакций в природе и технике

Окислительно-восстановительные процессы являются одними из самых распространённых реакций в природе и имеют огромное значение в технологических процессах.

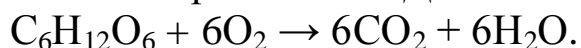
Горение и сжигание топлива в топках паровых котлов и двигателях внутреннего сгорания, электролитическое осаждение металлов, процессы, происходящие в гальванических элементах и аккумуляторах, включают реакции окисления-восстановления. Получение элементных веществ и ценных химических продуктов – все эти промышленные технологии основаны на окислительно-восстановительных реакциях.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе методов аналитической химии, которые применяют при выполнении клинических анализов в медицине. Например, для определения ионов кальция в крови, мочевой кислоты, ферментов, сахара и т.д.

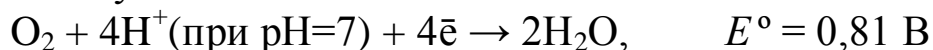
В почвоведении важной характеристикой почв, определяющей их плодородие, является окислительно-восстановительный потенциал. Оптимальные пределы окислительно-восстановительного потенциала почв 200-750 мВ. При более высоких потенциалах преобладают окислительные процессы, и вещества необходимые для развития растений переходят в нерастворимую форму, например соединения Fe и Mn. При потенциалах ниже 200 мВ преобладают восстановительные процессы. Образуются вредные вещества – нитрит, метан, сероводород, развивается дефицит фосфора. Это приводит к задержке развития растений.

В живых организмах окислительно-восстановительные реакции являются одним из способов получения энергии, потребляемой в процессе метаболизма, лежат в основе таких физиологических процессов как дыхание, питание, размножение, развитие и регенерация клеток и т.д. Необходимая организму животных энергия поступает благодаря расщеплению питательных веществ, одним из которых является глюкоза.

Реакция сгорания глюкозы протекает с выделением большого количества тепловой энергии 2814 кДж/моль:



В биологических системах энергия, запасённая в глюкозе и высвобождающаяся в окислительно-восстановительном процессе, расходуется на выделение тепла и синтез молекул АТФ. Окислителем при биологическом окислении является кислород, стандартный редокс-потенциал которого имеет достаточно большую величину:



Метаболизм углеводов и в частности глюкозы представляет собой сложный многостадийный процесс, осуществляемый в митохондриях. На каждом этапе передачи электронов от восстановителя в окислитель выделяется небольшая порция энергии, которая используется для синтеза молекул АТФ. Окисление одного моля $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ позволяет синтезировать 38 молекул АТФ.



ПРОВЕРЬ СЕБЯ, ОТВЕТИВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТА по темам 8.2-8.3

ВОПРОСЫ:	ВАРИАНТЫ ОТВЕТОВ:
1. Какой 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: $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \dots$	а) 30 б) 8 в) 9 г) 3
3. В стандартных условиях свойства окислителя сильнее всего выражены у вещества ...	а) K_2CrO_4 , $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,48\text{В}$ б) KMnO_4 , $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{В}$ в) H_2SO_4 , $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) = 0,15 \text{ В}$ г) 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) H_2 , $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ В}$ б) Zn , $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$ в) NH_3 , $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3) = 0,06 \text{ В}$ г) $\text{C}_{\text{графит}}$, $E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}) = 0,21\text{В}$

- | | |
|---|---|
| <p>5. Выберите верную схему реакции, если взаимодействие происходит между веществами, участвующими в полуреакциях с известными стандартными редокс-потенциалами:
 $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{В}$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe} \quad E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{В}$</p> | <p>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) $\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}$</p> |
|---|---|

8.4 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).

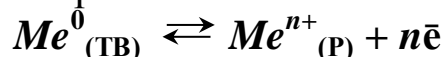
2) Химические процессы, вызванные протеканием тока. Данная группа реакций возможна только при прохождении электрического тока через систему. Совокупность процессов, сопровождающих это явление, называется *электролизом*. Эти реакции на практике используют, например, при получении металлических покрытий.

8.4.1 Электрохимический ряд напряжений металлов

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, характеризующая 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:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{\circ}_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln [Me^{n+}]$$

где n – число электронов, участвующих в реакции, T – температура, К; $[Me^{n+}]$ – равновесная концентрация катионов металла в растворе, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, F – по-

стоянная Фарадея. Так как для твёрдой фазы $[Me_{\text{ТВ}}] = 1$ моль/л, в выражение уравнения Нернста она не входит.

В упрощённом виде уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_{Me^{n+}/Me}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

Величина стандартного электродного потенциала характеризует природную окислительно-восстановительную активность металла. 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 $E^{\circ}(Me^{n+}/Me)$ 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 гальваниче-

ский элемент, как химический источник тока, был продемонстрирован в 1800 году физиком и химиком Алессандро Вольта.

Значение электрохимических источников тока

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 $PbSO_4$. 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. В настоящее время аккумуляторные батареи автомобилей также имеют литий-ионную природу.

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, мета-

нол 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.

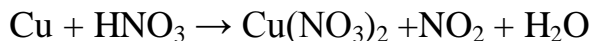
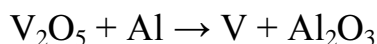


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К ГЛАВЕ 8

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, H₂SO₃, KClO, NH₄NO₃, CO, Fe, Na₂CO₃, Fe(OH)₃.

3. Расставьте стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций методом электронного баланса:

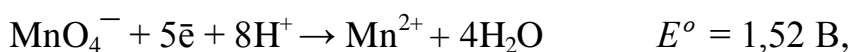


4. Что характеризует величина редокс-потенциала окислительно-восстановительной пары? Приведите выражение уравнения Нернста.

5. Пользуясь данными таблицы 6 в приложении сравните окислительную активность и назовите наиболее сильные окислители в группах: а) MnO₄⁻ в кислой среде; б) O₂ и O₃; в) Cu⁺¹ и Fe⁺³; г) NO₃⁻ и SO₄²⁻ в сильнокислой среде.

6. Пользуясь данными таблиц 5 и 6 в приложении сравните восстановительную активность и назовите наиболее сильные восстановители в парах: а) Li⁺¹ и H₂, б) Cu⁺¹ и Cu⁺², в) Fe⁺² и Fe⁺³, г) CrO₄²⁻ и Cr₂O₇²⁻.

7. Составьте сокращённое ионно-молекулярное уравнение реакции, если известны величины стандартных редокс-потенциалов для полуреакций:



8. Какую роль окислительно-восстановительные реакции играют в природе?

9. Что собой представляет электрохимический ряд напряжений металлов? Назовите основные закономерности изменения электрохимических свойств металлов в этом ряду.

10. Назовите разновидности и области применения электрохимических источников тока.

Приложения

Таблица 1 Атомные массы элементов

<i>Символ и название элемента</i>		<i>A_r</i>	<i>Символ и название элемента</i>		<i>A_r</i>	<i>Символ и название элемента</i>		<i>A_r</i>
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

H 2,20									
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98			
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16			
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91
Cu 2,00	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96			
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,60	Mo 2,16	Tc 1,90	Ru 2,20	Rh 2,28	Pd 2,20
Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,80	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66			
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,30	Ta 1,50	W 2,36	Re 1,90	Os 2,20	Ir 2,20	Pt 2,28
Au 2,54	Hg 2,00	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20			
Fr 0,70	Ra 0,90	Ac 1,10	Rf --	Db --	Sg --	Bh --	Hs --	Mt --	Ds --

Таблица 3. Растворимость кислот, оснований и солей в воде при 20°C

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	-
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	-	Н	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	-	-	Н	-	Н	Н	-	М	Н	Н	Н	Н	-	-
HSO ₃ ⁻	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	-	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Н	-	-
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	Р	М	-	-	-	М	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	-	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	-	-	Н	-	-	-	Н	-	-	-	-	М	Н	-
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	-	-	-	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	Н
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	-	-	-	-	-	-	-	-	Р	-	-
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	-	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-

Р – растворяется (более 1г в 100г воды), М – мало растворяется (от 0,1 до 1г в 100г воды), Н – не растворяется (менее 1г в 100г воды), (-) – разлагается в воде или не существует

Таблица 4 Константы диссоциации слабых электролитов

В таблице приведены термодинамические константы диссоциации (K_d) и силовые показатели (pK_d) слабых кислот и оснований при 25°C. Для многоступенчатой диссоциации константы имеют обозначения K_1 , K_2 , K_3 .

Кислоты			
Формула, степень диссоциации		K_d	pK_d
HF		$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
HCN		$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
HNO ₂		$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
HCIO		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,53
CH ₃ COOH		$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
H ₂ C ₂ O ₄	K_1	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
H ₂ CO ₃	K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
H ₂ S	K_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
	K_2	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
H ₂ SO ₃	K_1	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
	K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
H ₂ SiO ₃	K_1	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
	K_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
H ₃ BO ₃	K_1	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
	K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
H ₃ PO ₄	K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
Основания			
NH ₄ OH		$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
AgOH		$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Mg(OH) ₂	K_2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Ca(OH) ₂	K_2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40

Таблица 5 Электрохимический ряд напряжений металлов

Реакционная способность металла	Электрод	Электродная реакция	$E^0, В$
Реагируют с водой при комнатной температуре	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
	Na^+/Na	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71
Реагируют с кислотами при комнатной температуре	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

Таблица 6. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К.

Символ элемента	Окисленная форма вещества (Ox)	$n\bar{e}$	Восстановленная форма вещества (Red)	$E^{\circ}; \text{В}$
F	F_2	+2 \bar{e}	2F^-	+2,87
O	$\text{O}_3\uparrow + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{O}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{O}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+2 \bar{e}	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	+1,24
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$	+4 \bar{e}	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+(10^{-7}\text{M})$	+4 \bar{e}	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,81
	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	H_2O_2	+0,68
Cl	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+1,63
	$\text{HClO} + \text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
	$\text{Cl}_2\uparrow$	+2 \bar{e}	2Cl^-	+1,36
N	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+$	+10 \bar{e}	$\text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,24
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+1 \bar{e}	$\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+5 \bar{e}	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+3 \bar{e}	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$	+0,62
	Mn^{2+}	+2 \bar{e}	$\text{Mn}\downarrow$	-1,18
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+6 \bar{e}	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+3 \bar{e}	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
	Cr^{3+}	+3 \bar{e}	$\text{Cr}\downarrow$	-0,74
C	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	CH_3COH	-0,12
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
S	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$	+6 \bar{e}	$\text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{S}\downarrow + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$\text{H}_2\text{S}\uparrow$	+0,14
	$\text{S}\downarrow$	+2 \bar{e}	S^{2-}	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+2 \bar{e}	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
Cu	Cu^{+1}	+1 \bar{e}	$\text{Cu}\downarrow$	+0,52
	Cu^{2+}	+2 \bar{e}	$\text{Cu}\downarrow$	+0,34
Fe	Fe^{3+}	+1 \bar{e}	Fe^{2+}	+0,77
	Fe^{2+}	+2 \bar{e}	$\text{Fe}\downarrow$	-0,44
H	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+2 \bar{e}	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
	2H^+	+2 \bar{e}	$\text{H}_2\uparrow$	0,0
	$2\text{H}_2\text{O}$	+2 \bar{e}	$\text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$	-0,83

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. 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.
3. Дикерсон Р. Основные законы химии: В 2-х томах / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт. Перевод с англ. Е.Л.Розенберг. – М.: Мир, 1982. – 1272с.
4. 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.
5. Михайлов О. В. Систематика и номенклатура химических веществ / О. В. Михайлов. – М.: Изд. «Книжный Дом Университет», 2008. – 308 с.
6. Наумов В. И. Комплексные соединения: Учебное пособие / В. И. Наумов, Ж. В. Мацулевич, О. Н. Ковалева. – НГТУ им. Р. Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2019. – 173 с.
7. Рядчиков В. Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных: Учеб. для вузов / В. Г. Рядчиков. – Краснодар: КГАУ, 2014. – 616 с.
8. Вальков В. Ф. Почвоведение: Учеб. для вузов / В. Ф. Вальков, К. Ш. Казеев, С. И. Колесников. – Москва: ИКЦ «МарТ», Ростов н/Д: Издательский центр «МарТ», 2004. – 496с.

Базы данных и интернет-источники информации

1. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia>
2. <http://ru.wikipedia.org/wiki>
3. <http://www.powerinfo.ru/potentials.php>

Содержание

Предисловие.....	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	4
1.1 Атомно-молекулярная теория строения вещества. Стехиометрические законы химии	4
1.2 Основные понятия химии.....	8
2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	17
2.1 Строение атома	17
2.2 Периодический закон и периодическая система химических элементов	27
2.3 Типы химических связей	35
2.3.1 Ионная связь.....	38
2.3.2 Ковалентная связь	39
2.3.3 Металлическая связь.....	43
2.3.4 Межмолекулярные взаимодействия.....	44
3. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	70
3.1 Оксиды	72
3.2 Гидроксиды.....	80
3.2.1 Основания.....	80
3.2.2 Кислоты.....	83
3.2.3 Амфотерные гидроксиды или амфолиты	90
3.3 Соли	94
4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	103
4.1 Энергетические эффекты	103
4.2 Скорость химической реакции	111
4.2.1 Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов	112
4.2.2 Зависимость скорости химической реакции от давления.....	114
4.2.3 Зависимость скорости химической реакции от температуры.....	115
4.2.4 Катализ	117
4.3 Химическое равновесие.....	123
5. РАСТВОРЫ	131
5.1 Понятие о дисперсных системах.....	131
5.2 Истинные растворы	135
5.3 Коллигативные свойства растворов	138
5.3.1 Замерзание и кипение растворов	138
5.3.2 Осмос.....	140
6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.....	148

6.1 Теория электролитической диссоциации	148
6.2 Сильные и слабые электролиты	150
6.3 Ионные реакции	158
7. ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ И ГИДРОКСИЛЬНЫЙ ПОКАЗАТЕЛИ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	Ошибка! Закладка не определена.
7.1 Ионное произведение воды.....	164
7.2 Водородный и гидроксильный показатели	Ошибка! Закладка не определена.
7.3 Буферные системы.....	172
7.4 Гидролиз солей.....	176
8. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	50
8.1 Координационная теория строения комплексных соединений	50
8.2 Комплексные соединения в водных растворах	Ошибка! Закладка не определена.
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	183
9.1 Основные понятия	183
9.2 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	187
9.3 Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.....	189
9.4 Электрохимические процессы.....	195
9.4.1 Электрохимический ряд напряжений металлов. Гальванический элемент.....	196
9.4.2 Электролиз. Законы Фарадея	Ошибка! Закладка не определена.
Приложения	201
Таблица 1. Атомные массы элементов	201
Таблица 2. Электроотрицательность элементов по Полингу	202
Таблица 3. Растворимость кислот, оснований и солей	202
Таблица 4. Константы диссоциации электролитов	203
Таблица 5. Электрохимический ряд напряжений металлов	205
Использованная литература и источники информации.....	206
Содержание.....	208

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.