

**Московский Государственный Университет  
имени М.В.Ломоносова**

---

**Х и м и ч е с к и й   ф а к у л ь т е т**

**С.С.Бердонос**

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ**

Методическое пособие для лицейских классов школы №171

г. Москвы

Москва 2012

Методическая разработка «Введение в химию» написана на основании 40-летнего опыта работы с учащимися средней школы, пожелавшими изучать химию углубленно. Содержание пособия отвечает Программе изучения химии в лицейских классах школы №171 на первом году обучения.

В пособии кратко рассмотрены 20 тем, охватывающих важнейшие вопросы общей химии, с которыми должен быть знаком выпускник средней школы, проявляющий интерес к химии и готовящийся успешно сдать экзамен по этому предмету. В пособии, кроме теоретического материала, содержатся домашние задания (преимущественно – расчетные задачи), регулярное и добросовестное выполнение которых – важнейшая составная часть обучения в лицейских классах школы №171.

Содержание пособия рассмотрено и одобрено Методической комиссией Химического факультета МГУ.

## Оглавление

<b>Предисловие</b> .....	5
<b>Тема 1.</b> Вещество. Вещества простые и сложные. Химические элементы. Атом. Атомное ядро. Нуклиды и изотопы. Радиоактивность.....	9
<b>Тема 2.</b> Электрон в атоме. Дуализм характеристик электрона. Принцип неопределенности. Электронное облако. Волновые характеристики электрона. Волновое уравнение и энергия электрона в атоме водорода. Неопределенность координаты электрона в атоме. Основное и возбужденное состояние электрона в атоме. ....	19
<b>Тема 3.</b> Электронные оболочки многоэлектронных атомов. Главное, побочное и магнитное квантовые числа. Спин электрона. Принцип В.Паули.....	24
<b>Тема 4.</b> Форма электронных облаков. Электронные конфигурации атомов. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева и порядок заполнения электронами электронных оболочек атомов. Правило Гунда (Хунда).....	28
<b>Тема 5.</b> Электроотрицательность. Ван-дер-ваальсова (физическая) связь и химическая связь. Ионный вид химической связи. ....	40
<b>Тема 6.</b> Ковалентная связь. Направленность и насыщенность ковалентных связей атома. Молекулы. Структурные формулы. Модель минимальной энергии взаимодействия электронных пар атома (модель Гиллеспи). Геометрия простейших молекул. Молекулярные орбитали и энергия образования простейших двухатомных молекул.....	45
<b>Тема 6А.</b> Донорно-акцепторный механизм формирования ковалентной связи. Водородная связь.....	53
<b>Тема 7.</b> Тепловой эффект химических реакций. Закон Гесса. Теплоты (энтальпии) образования сложных веществ из простых. ....	56
<b>Тема 8.</b> Основы химической кинетики. Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Энергия активации. Катализ и катализаторы. ....	61
<b>Тема 9.</b> Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье. Роль энергетического и энтропийного факторов при протекании химических реакций .....	70

<b>Тема 10.</b> Растворы и растворимость .....	78
<b>Тема 11.</b> Водные растворы электролитов. Степень диссоциации. Реакции между растворами электролитов – реакции между ионами. Ступенчатая диссоциация слабых и средних по силе кислот.....	84
<b>Тема 12.</b> Ионное произведение воды. Понятие о рН растворов. Расчет рН раствора кислоты и щелочи .....	92
<b>Тема 13.</b> Гидролиз солей. Запись кратких и полных уравнений гидролиза. Протекание гидролиза «до конца». Особенности гидролиза некоторых солей. ....	97
<b>Тема 14.</b> Растворы малорастворимых веществ. Понятие о ПР. Практическое использование ПР. ....	103
<b>Тема 15.</b> Основные классы неорганических соединений. Оксиды. Кислоты и основания. Кислоты и основания по С.Аррениусу, Й.Н.Брэнстеду и Г.Н.Льюису. Соли. ....	109
<b>Тема 16.</b> Валентность. Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции. ....	119
<b>Тема 17.</b> Нахождение коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.....	127
<b>Тема 18.</b> Гальванические элементы. Стандартные электродные потенциалы .....	133
<b>Тема 19.</b> Электролиз расплавов и водных растворов. Процессы на поверхности катода и анода. Электролиз водных растворов некоторых веществ .....	141
<b>Тема 20.</b> Комплексные соединения .....	148

## Предисловие

Предлагаемое вниманию читателя пособие содержит конспект лекций, в которых на доступном для учащихся средней школы уровне рассмотрены важнейшие понятия и законы, относящиеся к разделу химии, который часто называют «общей химией». Лекции по курсу «Введение в химию» читают учащимся в первом полугодии 10-го класса (первый год обучения в лицейских классах школы №171 г. Москвы).

Первые годы работы химических классов (1974-1978) показали, что принятая программа изучения химии с лекционно-семинарской формой проведения занятий показала, что умения конспектировать содержание лекций у учащихся к первому году обучения в лицейских классах еще нет. Поэтому они нуждаются по меньшей мере в конспектах лекций. На первых порах такие конспекты раздавались после каждой лекции. Такая форма использования печатного материала была довольно сложной для преподавателей химии, так как требовала постоянной работы по размножению конспектов. Стало ясно, что требуется издание конспектов в виде отдельной брошюры. Такая брошюра была подготовлена. В работе над ней большую помощь автору оказали сотрудники кафедры неорганической химии химического факультета МГУ кандидаты химических наук А.Н.Григорьев, Н.А.Добрынина и Г.Н.Куприянова.

Первое издание конспекта лекций «Введение в химию» было осуществлено на химическом факультете МГУ в 1980 г. при большой поддержке В.Ф.Шевелькова, который в то время был заместителем декана нашего факультета по учебной работе. С тех пор прошло много времени, показавшего, что обучение в лицейских классах школы №171 довольно продуктивно, и наличие конспекта способствует лучшему усвоению материала учащимися. Но экземпляры конспекта,

изданного в 1980 г., постепенно «таяли», и к 2010 году их практически не осталось

Возникла необходимость издания нового варианта данного пособия. Для издания конспекты доработаны и переработаны с учетом изменений в химии и химическом образовании, имевших место за истекшие 30 лет. Вниманию читателя предлагается новый вариант пособия «Введение в химию», отражающий накопленный за почти 40 лет опыт преподавания химии как школьного предмета в первом полугодии 10-х лицейских химических классах,.

Программа двухгодичного обучения учащихся в 10-х и 11-х классах школы №171 предусматривает, в частности, повторение в первом полугодии 10-го класса материала, пройденного учащимися при знакомстве с предметом «химия» в 8-м и 9-м классах. Поэтому в текст пособия частично включен материал, с которым учащиеся должны были познакомиться ранее.

Изложение в пособии выполнено на уровне, доступном для учащихся 10-го класса (в частности, с учетом знаний десятиклассников по математике и физике). Лишь в некоторых, весьма немногочисленных случаях для обеспечения полноты и стройности изложения в пособие включены сведения, с которыми учащийся будет знакомиться в 11 классе.

Пособие содержит краткое рассмотрение 20 тем. Большинство из них соответствует по объему одной двухчасовой лекции (иногда – лекции-семинару). При отборе материала автор руководствовался желанием, во-первых, полностью отразить те разделы программы углубленного изучения химии в школе №171, которые в соответствии с учебным планом должны быть рассмотрены в первом полугодии 10-го класса. Во-вторых, было учтено, что уже в этот период фактически стартует подготовка к грядущему в конце 11 класса ЕГЭ по химии. В-третьих, следовало показать важность химических знаний для

понимания всей окружающей человека природы. Наконец, в четвертых, хотелось продемонстрировать красоту химии как точной естественной науки.

Нужно подчеркнуть, что содержание пособия не направлено на то, чтобы заменить имеющиеся учебные пособия по химии и стать для школьников единственным источником информации при изучении химии. Предполагается, что учащийся будет активно использовать и другие книги, список некоторых из которых приведен далее.

При работе над пособием автору большую помощь оказали коллеги по химическому факультету МГУ. Особенно хочу здесь отметить неоценимый вклад А.Н.Григорьева, который многие годы вместе со мной ведет занятия в лицейских классах школы №171. Большую помощь в подготовке нового издания «Введения в химию» оказал заместитель декана по учебной работе профессор Н.Е.Кузьменко.

Разумеется, работа коллектива преподавателей Химического факультета МГУ в 171-ой школе была бы невозможна без постоянной поддержки, которую мы все годы получали и получаем от администрации 171-ой школы и всего учительского коллектива. Хочется выразить нашу искреннюю признательность за терпение, благожелательность и понимание Г.А.Ростоцкой (директор 171-ой школы первые семь лет после открытия в ней химических классов), сменившей её на посту директора в 1982 г. Л.П.Карпенко и терпеливо тянущей до сих пор тяжелый груз ответственности за школьных химиков и химические классы, а также завучам школы В.Ю.Беляеву, Н.А.Романовой, Г.А.Самойловой, Н.С.Дейч.

Большое спасибо всем, кто вместе с нами работал и работает в химических классах, а также ученикам, которые штурмуют азы химии в школе №171 и надеюсь, будут в числе тех, кто своими

исследованиями в дальнейшем откроет новые страницы этой удивительной и очень интересной области естествознания.

Дополнительные сведения по химии, которые помогут лучше понять представленный в пособии материал, содержатся во многих книгах, среди которых хотелось бы отметить следующие:

1. Химия. Школьная энциклопедия. Ред. Ю.А.Золотов. Москва. Изд-во «Большая Российская энциклопедия». 2003.
2. Н.Е.Кузьменко, В.В.Еремин и В.А.Попков. Начала химии. М. Изд-во «Экзамен». 2000.
3. И.А.Леенсон. Как и почему происходят химические реакции. Элементы химической термодинамики и кинетики. М.: Изд-во «Интеллект –групп». 2010.
4. С.С.Бердоносков, Е.А.Менделеева. Химия. Новейший справочник. М. Изд-во Махаон. 2006.
5. Н.Л.Глинка. Общая химия. М. Изд-во КноРус. 2011.



**Тема 1. Вещество. Вещества простые и сложные. Химические  
элементы. Атом. Атомное ядро. Нуклиды и изотопы.  
Радиоактивность**

Окружающий мир материален. Материя бывает двух видов: вещество и поле. Объект химии – вещество (в том числе и влияние на вещество различных полей – звуковых, магнитных, электромагнитных и др.)

*Вещество—все, что имеет массу покоя (т.е. характеризуется наличием массы тогда, когда не движется).* Так, хотя масса покоя одного электрона (масса недвижущегося электрона) очень мала – около  $10^{-27}$  г, но даже один электрон – это вещество.

Вещество бывает в трех агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом. Есть еще одно состояние вещества – плазма (например, плазма есть в грозовой и шаровой молнии), но в школьном курсе химию плазмы почти не рассматривают.

Вещества могут быть чистыми, очень чистыми (нужными, например, для создания волоконной оптики), могут содержать заметные количества примесей, могут быть смесями.

Все вещества состоят из мельчайших частиц – атомов. *Вещества, состоящие из атомов одного вида (из атомов одного элемента), называют простыми (например, древесный уголь, кислород, азот, серебро и др.). Вещества, которые содержат связанные между собой атомы разных элементов, называют сложными.*

Если в веществе (например, в воздухе) присутствуют два или большее число простых веществ, и их атомы не связаны между собой, то его называют не сложным, а смесью простых веществ. Число простых веществ сравнительно невелико (около пятисот), а число

сложных веществ огромно. К настоящему времени известны десятки миллионов разных сложных веществ.

Вещества способны вступать между собой во взаимодействие, причем возникают новые вещества. Такие превращения называют *химическими*. Например, простое вещество уголь взаимодействует (химики говорят – реагирует) с другим простым веществом – кислородом, в результате образуется сложное вещество – углекислый газ, в котором атомы углерода и кислорода связаны между собой. Такие превращения одних веществ в другие называют химическими. *Химические превращения – это химические реакции*. Так, при нагревании сахара на воздухе сложное сладкое вещество – сахароза (из которого состоит сахар) – превращается в простое вещество – уголь и сложное вещество – воду.

Химия изучает превращения одних веществ в другие. Задача химии – выяснить, с какими именно веществами может при данных условиях взаимодействовать (реагировать) то или иное вещество, что при этом образуется. Кроме того, важно выяснить, при каких именно условиях может протекать то или иное превращение и можно получить нужное вещество.

Каждое вещество характеризуется совокупностью физических и химических свойств. *Физические свойства – это свойства, которые можно охарактеризовать с помощью физических приборов*. Например, с помощью термометра можно определить температуру плавления и кипения воды. Физическими методами можно охарактеризовать способность вещества проводить электрический ток, определить плотность вещества, его твердость и т.д. При физических процессах вещества остаются неизменными по составу.

Физические свойства веществ подразделяют на счислимые (те, которые можно охарактеризовать с помощью тех или иных физических приборов числом, например, указанием плотности,

температур плавления и кипения, растворимости в воде и др.) и несчислимые (те, которые охарактеризовать числом нельзя или очень трудно – такие, как цвет, запах, вкус и др.).

*Химические свойства вещества – это совокупность сведений о том, с какими другими веществами и при каких условиях вступает в химические взаимодействия данное вещество.* Важнейшая задача химии – выявление химических свойств веществ.

В химических превращениях участвуют мельчайшие частицы веществ – атомы. При химических превращениях из одних веществ образуются другие вещества, и исходные вещества исчезают, а вместо них образуются новые вещества (продукты реакции). *А атомы при всех химических превращениях сохраняются.* Происходит их перегруппировка, при химических превращениях старые связи между атомами разрушаются и возникают новые связи.

Число различных веществ огромно (и у каждого из них своя совокупность физических и химических свойств). Атомов, отличающихся друг от друга по важнейшим характеристикам, в окружающем нас материальном мире сравнительно невелико – около ста. Каждому виду атомов отвечает свой химический элемент. *Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковыми или близкими характеристиками.* В природе встречается около 90 различных химических элементов. К настоящему времени физики научились создавать новые, отсутствующие на Земле виды атомов. Такие атомы (и, соответственно, такие химические элементы) называют искусственными (по-английски – man-made elements). Искусственно полученных элементов к настоящему времени синтезировано более двух десятков.

Каждый элемент имеет латинское название и одно- или двухбуквенный символ. В русскоязычной химической литературе нет четких правил произношения символов химических элементов. Одни

произносят так: называют элемент по-русски (символы натрия, магния и др.), другие – по латинским буквам (символы углерода, фосфора, серы), третьи – как звучит название элемента по-латыни (железо, серебро, золото, ртуть). Символ элемента водорода Н у нас принято произносить так, как эту букву произносят по-французски.

Сравнение важнейших характеристик химических элементов и простых веществ приведено в табл. 1. Одному элементу может отвечать несколько простых веществ (явление аллотропии: углерод, кислород и др.), а может – и одно (аргон и др. инертные газы).

Таблица 1. Важнейшие характеристики химических элементов и свойства простых веществ

Х и м и ч е с к и й э л е м е н т	П р о с т о е в е щ е с т в о
1. Заряд ядра	1. Совокупность физических свойств (цвет, запах, растворимость в воде, температуры плавления, кипения, разложения, тип кристаллической решетки и др.)
2. Значение электро- Отрицательности	
3. Совокупность степеней окисления	
4. Для элементов, встречающихся в природе: постоянство изотопного состава, и как следствие, постоянство атомной массы	2. Совокупность химических свойств (с чем реагирует и при каких условиях)

Радиусы атомов составляют примерно 0,1 нм - 0,25 нм. В настоящее время созданы приборы, позволяющие визуализировать атомы некоторых элементов.

Атомы имеют сложное внутреннее строение. *В центре каждого атома находится небольшое по размерам ядро* (радиус ядра примерно в  $10^4 - 10^5$  раз меньше радиуса атома). В ядре сосредоточена почти вся масса атома. Массы атомов по традиции выражают в относительных единицах. При этом массу одного атома углерода (наиболее

распространенного в природе вида атомов этого элемента) принимают равной 12.

*Ядро имеет положительный заряд. Этот заряд нейтрализуют находящиеся в околоядерном пространстве электроны, несущие отрицательные заряды. Для обозначения электронов используют символ  $e$ . Электроны образуют в атоме электронную оболочку. В нейтральном атоме заряд электронов равен заряду ядра.*

Ядра атомов также имеют сложное строение. В состав ядер входят элементарные частицы двух видов: *протоны* (условное обозначение  $p$ ) и *нейтроны* ( $n$ ). Важнейшие их характеристики приведены в таблице 2.

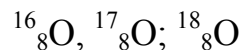
Таблица 2. Важнейшие характеристики протона, нейтрона и электрона

Характеристика	Протон $P$	Нейтрон $n$	Электрон $E$
Масса, г	$1,673 \cdot 10^{-24}$	$1,675 \cdot 10^{-24}$	$9,109 \cdot 10^{-28}$
Массовое число	1	1	
Электрический заряд, условные единицы	+1	0	-1
Электрический заряд, кулоны	$1,602 \cdot 10^{-19}$	0	$-1,602 \cdot 10^{-19}$

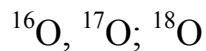
Для систематизации элементов существует *Периодическая система элементов Д.И.Менделеева*. Каждый элемент в этой таблице имеет свой атомный номер (устаревшее название – имеет порядковый номер). *Атомный номер элемента численно равен числу протонов в ядре атома и заряду ядра в относительных единицах. Число протонов в ядре атома определяет их химические и физические свойства.*

Общее число протонов и нейтронов в ядре называют *массовым числом*. Массовые числа всегда целочисленны. В ядрах легких элементов отношение числа нейтронов и протонов ядре примерно 1:1, для тяжелых элементов оно равно примерно 1,5 : 1.

*Совокупность атомов с определенным числом протонов и нейтронов в ядрах – это нуклид*. Для обозначения нуклидов используют символы, в которых слева вверху указывают массовое число, а слева внизу – атомный номер:



Так как символ элемента однозначно указывает на атомный номер элемента, его при обозначении нуклидов обычно не приводят:



Можно также использовать записи типа: кислород-16, кислород-17 и кислород-18.

*Нуклиды, в ядрах которых число протонов одинаковое, а число нейтронов – разное – это изотопы данного элемента*. Так, кислород-16, кислород-17 и кислород-18 – это изотопы кислорода. Термин «изотопы» следует использовать во множественном числе, термин «нуклид» можно использовать и в единственном, и во множественном числах.

У нечетных элементов имеется один или максимум два природных стабильных нуклида, у четных число природных стабильных нуклидов минимум 2 и может достигать 10 (олово).

Из-за малости ядер, атомов, протонов и др. структурных частиц материи для обозначения их количества используют *специальную единицу количества вещества – моль*. В 1 моль содержится столько же частиц, сколько ядер содержат 12 г углерода-12. *Число частиц в 1 моль – это число Авогадро*, обозначение  $N_A$ . Экспериментально найдено, что  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ .

При образовании ядер из протонов и нейтронов выделяется огромная энергия. Выделение энергии сопровождается уменьшением суммарной массы частиц. Так, ядро гелия-4 состоит из двух протонов и двух нейтронов. Их суммарная относительная масса 4,03188, а масса гелия-4 – 4,00387. Разность  $4,03188 - 4,00387$  – *дефект массы*. Согласно уравнению А.Эйнштейна, изменение массы  $\Delta m$  сопровождается выделением (когда масса уменьшается) или поглощением (когда масса увеличивается) энергии  $\Delta E$ :

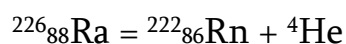
$$\Delta E = c^2 \Delta m \text{ или } \Delta E = \Delta m c^2,$$

где  $c$  – скорость света, равная  $3 \cdot 10^8$  м/с.

Из-за огромности  $c$  даже небольшое изменение массы приводит к поглощению или выделению огромной энергии. Так, образование 1 моль гелия-4 сопровождается дефектом массы  $\Delta m$  (ее уменьшением) на 0,02801 г и выделением 2,5 ТДж (или  $2,5 \cdot 10^{12}$  Дж) теплоты.

*Ядра атомов могут быть устойчивыми во времени (стабильными) и неустойчивыми, радиоактивными.* Атомы с радиоактивными ядрами – это радионуклиды. При радиоактивных превращениях испускаются  $\alpha$ -частицы (ядра  ${}^4\text{He}$ ) и  $\beta$ -частицы (электроны); часто также испускаются  $\gamma$ -кванты (порции электромагнитного излучения, более жесткого, чем ультрафиолетовое и рентгеновское). У  $\gamma$ -квантов нет массы покоя.

Радиоактивные превращения приводят к тому, что из одних ядер образуются новые ядра, ядра новых элементов. При испускании  $\alpha$ -частиц (ядер  ${}^4\text{He}$ ) заряд ядра уменьшается на 2 единицы, а массовое число – на 4 единицы, например:



Из ядер радия-226 образовались ядра радона-222.

Испускание ядром  $\beta$ -частиц (электронов) объясняется тем, что в некоторых ядрах нейтрон способен самопроизвольно превратиться в протон:

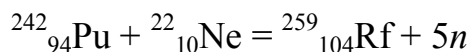


Кроме протона и электрона, радиоактивное ядро испускает также нейтрино  $\nu$  (точнее говоря, антинейтрино). У нейтрино (антинейтрино) нет заряда и если и есть масса покоя, то она очень маленькая.

При испускании  $\gamma$ -квантов ни заряд, ни массовое число ядра не изменяются, происходит уменьшение внутренней энергии ядра.

Устойчивость радиоактивных ядер характеризуют через период полураспада  $T_{1/2}$ . *Период полураспада – это время, за которое число радиоактивных атомов уменьшается в 2 раза.* Значения  $T_{1/2}$  для разных радионуклидов изменяются от  $10^{-12} - 10^{-10}$  с до  $10^{14} - 10^{15}$  лет. Так, значение  $T_{1/2}$  природного радионуклида  $^{232}\text{Th}$  равно  $1,41 \cdot 10^{10}$  лет, а природного радионуклида  $^{238}\text{U}$  –  $4,5 \cdot 10^9$  лет.

Физики смогли осуществить превращения ядер друг в друга (ядерные превращения). Так, обстреливая (облучая) мишень из плутония-242 ядрами неона-22, разогнанными на специальном приборе – ускорителе, удастся получить ядра элемента №104 – резерфордия Rf:



Приведенная запись – пример ядерной реакции. В ядерной реакции сумма массовых чисел ядер слева равна сумме массовых чисел справа ( $242 + 22 = 259 + 5$ ) и сумма положительных зарядов слева ( $94+10$ ) равна суммарному заряду справа (104). С помощью ядерных реакций искусственно получены элементы с атомными номерами 93-118.



**Задачи на дом**

1. Сколько протонов в ядрах калия? железа? сурьмы? ртути? урана?
2. Какие изотопы есть в приведенном далее перечне: углерод-12; углерод-13; углерод-14; фтор-19; калий-39; калий-41; иод-127; уран-238? Выпишите эти изотопы в тетради. Каким общим термином следует обозначить все приведенные выше названия атомов?
3. Чем отличаются химические свойства нуклидов  $^{127}\text{I}$  и  $^{131}\text{I}$ ? А нуклидов натрия-24 и магния-24?
4. Сколько  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц испущено при радиоактивных превращениях природных радионуклидов:  $^{238}\text{U} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ ,  $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{212}\text{Po}$ ,  $^{235}\text{U} \rightarrow ^{219}\text{At}$ ?
5. Сколько граммов водорода-3 (трития) останется через 3 периода полураспада трития, если в начальный момент было 22,4 л (н.у.) газообразного трития?
6. Сколько свинца-206 накопится в уране-235 через период полураспада урана-235?
7. Где больше атомов: в 1 моль газа водорода или в 1 моль железа?
8. Природный уран состоит из изотопов с массовыми числами 234, 235 и 238. Относительная атомная масса урана больше 238 и равна 238,0289. Как можно объяснить, что она больше 238 (нуклидов урана с массовыми числами больше 238 в природе нет).
9. Как изменится масса воды в кастрюле-скороварке при ее нагревании от 20 до 100°C, если в кастрюлю было налито точно 5 кг воды, а испарения воды из кастрюли в ходе нагревания нет?
10. Запишите ядерную реакцию, протекающую при облучении ядер  $^{92}_{42}\text{Mo}$  ядрами водорода-2, если известно, что при ядерной реакции образуются 2 нейтрона.

11. Во сколько примерно раз объем атома больше объема его ядра?

Задачи на массовую долю вещества в растворе

1. Сколько граммов соли надо добавить к 100 г воды, чтобы получить 10%-й раствор?

2. Сколько миллилитров воды надо долить к 200 г 20%-го раствора, чтобы получить 10%-й раствор?

3. В 1 л воды растворили 22,4 л (н.у.) хлороводорода. Какова массовая доля HCl в полученном растворе?

4. Сколько граммов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  надо добавить к 200 г воды, чтобы получить 3%-й раствор сульфата меди.?

5. Сколько миллилитров воды надо прилить к 50 г сахара, чтобы получить 10%-й раствор сахара?

**Тема 2. Электрон в атоме. Дуализм характеристик электрона. Принцип неопределенности. Электронное облако. Волновые характеристики электрона. Волновое уравнение и энергия электрона в атоме водорода. Неопределенность координаты электрона в атоме. Основное и возбужденное состояние электрона в атоме.**

Масса электрона очень мала, примерно в 1800 раз меньше массы протона. Заряд электрона по абсолютной величине такой же, как и заряд протона (см. табл. 2), но противоположен по знаку. Условно принято, что *заряд электрона отрицательный*, в относительных единицах заряда он равен  $-1$ . Электрон в атоме притягивается к положительно заряженному ядру.

Силу притяжения электрона к ядру можно рассчитать по закону Кулона, зная заряд электрона, заряд ядра и приняв, что расстояние от электрона до ядра равно радиусу атома. Зная эту силу, можно рассчитать (как рассчитывают скорость вращения спутника вокруг Земли), что скорость вращения электрона в атоме вокруг ядра, при которой он «не упадет» на ядро, должна быть равна  $10^8$  см/с.

Примем, что радиус атома равен 0,15 нм. В таком случае длина окружности, по которой электрон вращается вокруг ядра, составляет примерно 0,9 нм ( $9 \cdot 10^{-6}$  см). Таким образом, оказывается, что если рассматривать электрон как мельчайшую частицу, вращающуюся вокруг ядра, как Луна вращается вокруг Земли, то за 1 с электрон должен совершить примерно  $10^8 : 9 \cdot 10^{-6} = 10^{13}$  оборотов вокруг ядра. При этом вращение электрона происходит в трехмерном пространстве по самым разным орбиталям. В результате непосредственные наблюдения за движением электрона в атоме (как наблюдают вращение спутника вокруг Земли) оказываются невозможными.

Немецкий физик В.Гейзенберг, анализируя особенности поведения микрочастиц, пришел к выводу, что *для движущейся микрочастицы невозможно одновременно точно знать ее местоположение (координаты в пространстве) и энергию.* Гейзенберг сформулировал *принцип неопределенности*, который упрощенно (приняв, что движение микрочастицы происходит только по одной координате  $x$ , а  $p_x$  – ее импульс при этом движении, характеризующий энергию микрочастицы) можно передать следующим соотношением:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h/(2\pi).$$

В этом соотношении  $\Delta x$  – погрешность определения координаты микрочастицы,  $\Delta p_x$  – погрешность определения импульса микрочастицы,  $h$  – постоянная (постоянная Планка), значение которой равно  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж.с. Из этого соотношения следует, что, чем точнее определяют координату (т.е.  $\Delta x \rightarrow 0$ ), тем больше  $\Delta p_x$ , и о энергии микрочастицы ничего не известно. Если же энергия микрочастицы известна достаточно точно ( $\Delta p_x \rightarrow 0$ ), то ничего не известно о координате микрочастицы (для нее  $\Delta x \rightarrow \infty$ ).

*У электрона как микрообъекта одновременно проявляются свойства и частицы (корпускулы), и волны.* Это – так называемый дуализм (двойственность) в поведении электрона. Такие свойства электрона можно наблюдать в разных опытах экспериментально. Используя представления о волновых характеристиках электрона, физики (Э.Шрёдингер и др.) вывели уравнение, которое позволяет рассчитать энергию электрона в атоме (прежде всего, в простейшем атоме – в атоме водорода). Полученное Шрёдингером выражение для энергии электрона в атоме водорода имеет вид:

$$E_n = - (2\pi^2 m e^4) / (h^2 n^2),$$

где  $m$  – масса электрона,  $e$  – его заряд,  $h$  – постоянная Планка,  $n$  – ряд натуральных (целых) чисел (1, 2, 3, 4 и т.д.).

С учетом того, что значения  $m$ ,  $e$  и  $h$  постоянны, приведенное выше выражение можно переписать как

$$E_n = - \text{const} / n^2$$

Таким образом, *энергия электрона в атоме водорода зависит только от значения  $n$* . Перед правой частью стоит знак «минус», минимальной энергии будет отвечать  $n=1$ . Чем больше  $n$ , тем меньше абсолютное значение правой части и тем большей энергии электрона  $E_n$  оно будет отвечать. Самопроизвольно любая система переходит в состояние с минимумом энергии. Поэтому в невозбужденном атоме водорода электрон имеет энергию, отвечающую  $n=1$ . Для возбужденного атома водорода значение  $n$  больше 1 и может быть равно 5, 25, 100 и т.д. Так как  $n$  содержится в знаменателе приведенных выше соотношений, а на 0 делить нельзя, значение  $n$  не может быть равно 0.

Значения  $E_n$  для атома водорода (а также для других атомов) можно найти экспериментально, используя сложные приборы – спектрометры. Сопоставление экспериментальных результатов и результатов расчетов свидетельствуют о том, что приведенное выше уравнение правильно передает возможные значения электронов в атоме.

*Точное знание энергии электрона с точки зрения соотношения неопределенности Гейзенберга означает, что координата электрона в атоме неизвестна.* При  $\Delta p_x = 0$  значение  $\Delta x \rightarrow \infty$ . Поэтому бессмысленны рассуждения о том, что при  $n=1$  электрон находится

ближе к ядру, а, например, при  $n = 3$  – дальше от него. Местоположение любого электрона в атоме не известно.

Волновые характеристики электрона приводят к тому, что электрон в атоме рассматривают как электронное облако с размытыми границами. Можно сказать, что электронное облако – эта та область пространства, где вероятность нахождения электрона максимальна. Иными словами, где в данный момент вероятность обнаружения электрона достаточно велика. (например, она составляет 0,95). Для атома водорода эта область имеет вид сферы. Размеры этой сферы отвечают размерам всего атома водорода. Сказанное означает, что четкой внешней границы у атома нет (этим атом резко отличается от шарика дроби, шарика шарикоподшипника, шарика для игры в пинг-понг и др. аналогичных объектов).

### Задачи на дом

1. Во сколько раз различаются энергии электрона, отвечающие:
  - а)  $n=1$  и  $n=2$ , б)  $n=4$  и  $n=5$ , в)  $n=10$  и  $n=11$ ?
2. Какова масса всех электронов, имеющих в 1 л воды?
3. Какие физические свойства есть у вещества, состоящего только из электронов?

### Задачи на массовую долю вещества в растворе

1. Сколько граммов LiOH надо добавить к 500 г воды, чтобы получить 3%-й раствор?
2. Сколько граммов Li<sub>2</sub>O надо добавить к 500 г воды, чтобы получить 3%-й раствор?
3. Сколько граммов лития надо добавить к 500 г воды, чтобы получить 3%-й раствор?
4. Сколько граммов CaCO<sub>3</sub> надо добавить к 200 г 20%-й соляной кислоты, чтобы получить 15%-й раствор соляной кислоты?

5. Сколько граммов  $K_2CO_3$  надо добавить к 200 г 20%-й соляной кислоты, чтобы получить 5%-й раствор: а) соляной кислоты, б) карбоната калия, в) хлорида калия?

### Тема 3. Электронные оболочки многоэлектронных атомов.

#### Главное, побочное и магнитное квантовые числа. Спин электрона. Принцип В.Паули.

Для многоэлектронных систем найти точное решение уравнения Шрёдингера нельзя. Анализ приближенных решений этого уравнения для многоэлектронных атомов и их сопоставление с результатами спектроскопических экспериментов показали, что *состояние электрона в таких атомах* (прежде всего – его энергию) *можно охарактеризовать тремя* так называемыми *квантовыми числами*.

То, что чисел три, можно отдаленно рассматривать как аналогию с тремя координатами, характеризующими перемещение материальной точки в пространстве. Термин «квантовые» в данном случае означает, что изменение энергии электрона в атоме происходит не плавно, а скачками, увеличиваясь или уменьшаясь сразу на определенную порцию – квант энергии.

*Эти три числа называют: главное, побочное и магнитное квантовое число и обозначают латинскими буквами  $n$ ,  $l$  и  $m$  соответственно.*

*Главное квантовое число  $n$  – это основная характеристика энергии электрона в атоме. Как уже говорилось, значение  $n$  может быть равно любому целому числу (1, 2, 3, 4, 5 и т.д.). Принято обозначать значение  $n = 1$  латинской буквой  $K$ , значение  $n = 2$  – буквой  $L$ , значение  $n = 3$  – буквой  $M$ , значение  $n = 4$  – буквой  $N$  и т.д.*

Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением значение главного квантового числа  $n$  образуют электронную оболочку (электронный слой). Электроны, для которых значение  $n = 1$ , образуют  $K$ -оболочку; электроны, для которых значение  $n = 2$ ,  $L$ -оболочку и т.д.



*Общее число электронных оболочек в невозбужденном атоме, как правило, равно номеру периода, в котором атом расположен в периодической системе (исключение – атом пятого периода палладий Pd, у которого в невозбужденном состоянии заполнены электронами четыре оболочки).*

Энергия электронов, принадлежащих к какой-либо одной оболочке, может различаться. Эти различия передает побочное квантовое число  $l$ . Как показывает квантово-химический анализ, при данном значении главного квантового числа  $n$  целочисленные значения  $l$  могут изменяться от 0 до  $n - 1$ . Например, при  $n = 3$  значения  $l$  могут быть равны 0, 1 или 2. Если  $l = 0$ , то говорят о  $s$  – электронах; если  $l = 1$ , то о  $p$ - электронах; если  $l = 2$ , то о  $d$ -электронах; если  $l = 3$ , то о  $f$ -электронах и т.д. Число возможных различных значений  $l$  при данном значении  $n$  равно  $n$ . Например, при  $n = 3$  возможные значения  $l = 0, 1$  или  $2$ , и всего их 3.

Электроны в атоме с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$  образуют *энергетический подуровень* (другие возможные названия – энергетический уровень, электронный подуровень).

При определенных условиях проявляются более тонкие отличия в энергии электронов с определенным значением побочного квантового числа  $l$ . Эти различия характеризуют через значение *магнитного квантового числа*  $m$ . При данном  $l$  возможные значения  $m$  лежат в пределах от  $-l$  до  $+l$  через 0. Так, при  $l = 2$  возможные значения  $m$  составляют -2, -1, 0, 1 и 2. При данном  $l$  число возможных различных значений  $m$  равно  $2l + 1$ . Так, при  $l = 2$  число возможных различных значений  $m$  равно  $2 \cdot 2 + 1 = 5$ .

Электроны в атоме с определенными значениями трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  образуют *электронную орбиталь*. Иногда каждую орбиталь рассматривают как «ячейку» электронной оболочки

данного атома. Часто такую ячейку условно изображают в виде небольшого прямоугольника или горизонтальной черты (рис.1).

Для  $s$ -уровня (подуровня) число орбиталей равно 1, для  $p$ -уровня равно 3, для  $d$ -уровня – 5 и т.д. Общее число электронных орбиталей на оболочке с номером  $n$  равно  $n^2$ . В том, что это действительно так, можно



Рис.1.Схематичное изображение электронной орбитали, содержащей два спаренных электрона

убедиться методом математической индукции. При этом надо учесть возможные значения при данном  $n$  побочного и магнитного квантовых чисел.

Исследования показали, что электрон обладает и еще одной, *четвертой квантовой характеристикой – спином* (условное обозначение  $s$ ). Значение спина может быть равно  $+1/2$  или  $-1/2$ . Для обозначения спина используют вертикальные стрелки:  $\uparrow$  (отвечает значению спина  $+1/2$ ) и  $\downarrow$  (отвечает значению  $-1/2$ ). На одной орбитали может находиться максимум два электрона с противоположными значениями спина, так что суммарный спин электронов на этой орбитали равен 0. Про такие электроны говорят, что они *спарены*. Число неспаренных электронов в атоме (и в молекуле) можно довольно просто определить экспериментально. Так, экспериментально показано, что в одной молекуле газа кислорода  $O_2$  имеется 2 неспаренных электрона, и спин молекулы равен  $+1/2 + 1/2 = 1$ .

Заполнение электронных оболочек происходит в соответствии с *принципом минимальной энергии* электронной оболочки (каждый новый электрон поступает в атом на то место, где энергия электрона минимальна) и принципом В.Паули. *Принцип Паули гласит, что в одном атоме не может быть двух электронов, у которых все 4 квантовых числа (главное, побочное, магнитное и спиновое) были бы одинаковы.*

### **Задание на дом**

1. Выучите определения электронной оболочки, энергетического уровня, орбитали. Какой смысл может иметь термин «электронная оболочка атома»?
2. Какие значения могут принимать главное, побочное, магнитное и спиновое квантовые числа?
3. Какие электроны называют спаренными?
4. Что такое принцип Паули?

### **Задачи на массовую долю вещества в растворе**

1. Сколько литров хлороводорода (н.у.) надо дополнительно растворить в 300 г 20%-го раствора соляной кислоты, чтобы массовая доля раствора стала 25%?
2. Какова массовая доля сероводорода в растворе, если 3 л сероводорода (н.у.) растворить в 1 л воды?
3. Сколько граммов кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  надо добавить к 200г 3%-го раствора сульфата меди, чтобы получить 5%-й раствор?
4. Сколько граммов нитрата серебра надо добавить к 400 г 6%-го раствора хлорида калия, чтобы получить 3%-й раствор хлорида калия?
5. Сколько граммов оксида серы(VI) надо добавить к 500 г 40%-го раствора серной кислоты, чтобы получить 60%-ю кислоту?

**Тема 4. Форма электронных облаков. Электронные конфигурации атомов. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева и порядок заполнения электронами электронных оболочек атомов. Правило Гунда (Хунда).**

Значения квантовых чисел  $n$  и  $l$  определяют как энергию соответствующих электронов в атоме, так и форму области пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона (максимальна плотность электронного облака).

Значение  $n$  прежде всего отражается на протяженности электронного облака. Чем больше  $n$ , тем дальше от ядра существует заметная плотность облака, отвечающего данному электрону (хотя увеличение объема этой области с ростом  $n$  сравнительно невелико). На форме электронного облака сказывается главным образом значение побочного квантового числа  $l$ . Так, если  $l = 0$ , т.е. речь идет об  $s$ -электронах, то облако имеет сферическую форму (рис.2, а). *s-Облако имеет центральную симметрию.* Интересно следующее. Если на  $s$ -орбитали находится только один неспаренный электрон, то объем (и радиус сферы, отвечающей основной плотности этого облака) заметно больше, чем объем орбитали, на которой расположены два спаренных электрона. Появление второго электрона приводит к уменьшению объема соответствующего сферического облака на 25-30% и больше.

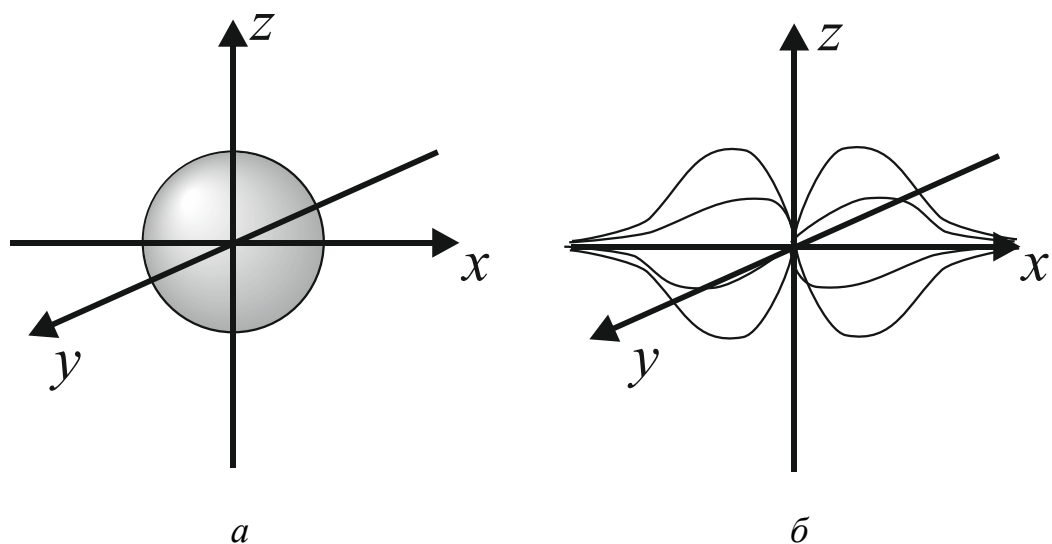


Рис. 2. Условное изображение  $s$ -электронного облака (а) и  $p$ -электронного облака (б)

Если речь идет о  $p$ -электронах ( $l = 1$ ), то облако имеет не центральную, а *осевую симметрию*. Таких электронных облаков 3. Приблизительно каждое такое облако можно представить себе как состоящее из двух симметричных частей (как две свеклы с длинными хвостиками, соединенные между собой в тех местах, где была удалена ботва).

$p$ -Электроны располагаются на трех взаимно перпендикулярных осях, проходящих через центр ядра атома (рис. 2, б). Эти оси можно обозначить как  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Соответственно, сами облака можно обозначить как  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$  (рис. 3). Каждое электронное облако может включать электронную плотность, отвечающую двум электронам с разными значениями спина  $s$  ( $s = +1/2$  и  $-1/2$ ).

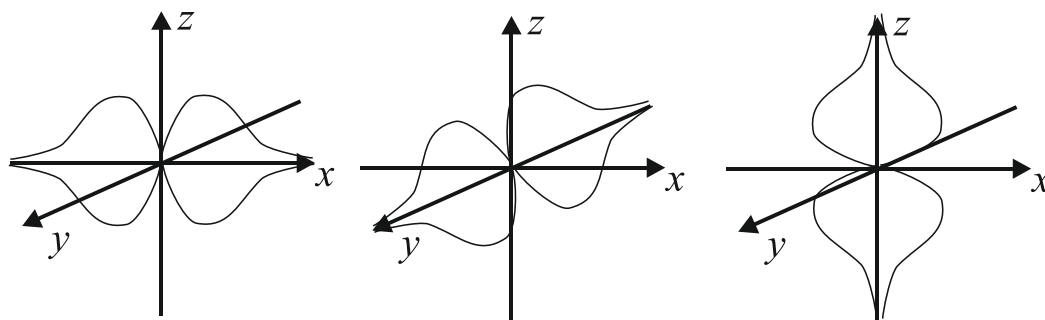


Рис. 3. Три  $p$ -орбитали, расположенные в пространстве взаимно перпендикулярно, можно рассматривать как отвечающие трем координатным осям  $x$ ,  $y$  и  $z$

Каждое  $p$ -облако имеет две части, расположенные по разные стороны от центра ядра атома (в том числе и тогда, когда на этой орбитали находится только один неспаренный электрон). Приблизительно каждое такое облако можно представить себе как две свеклы с длинными хвостиками, соединенные между собой в тех местах, где была удалена ботва.

В случае  $l = 2$  или  $3$  (т.е.  $d$ - или  $f$ -электронов) форма облаков (соответственно пяти или семи) еще более сложная и здесь рассматриваться не будет.

При последовательном заполнении электронами электронных оболочек и подоболочек (подуровней) электроны сначала поступают в атоме на те орбитали, где их энергия минимальна (т.е. электроны наиболее прочно связаны с ядром). Особенности изменения энергии электронов по мере заполнения электронной оболочки атомов показаны на рис. 4.

Сначала электроны попадают на самый низший уровень  $1s$ . Когда он полностью заполняется, новые электроны начинают поступать на уровень с большей энергией  $2s$ , потом – на уровень  $2p$ ,

затем – на  $3s$  и далее на  $3p$ . Уровень  $3d$  по энергии оказывается более высоким, чем  $4s$ , поэтому очередной электрон сначала попадает на уровень  $4s$ , а только потом на уровень  $3d$  и т.д., как это показано на рис. 4.

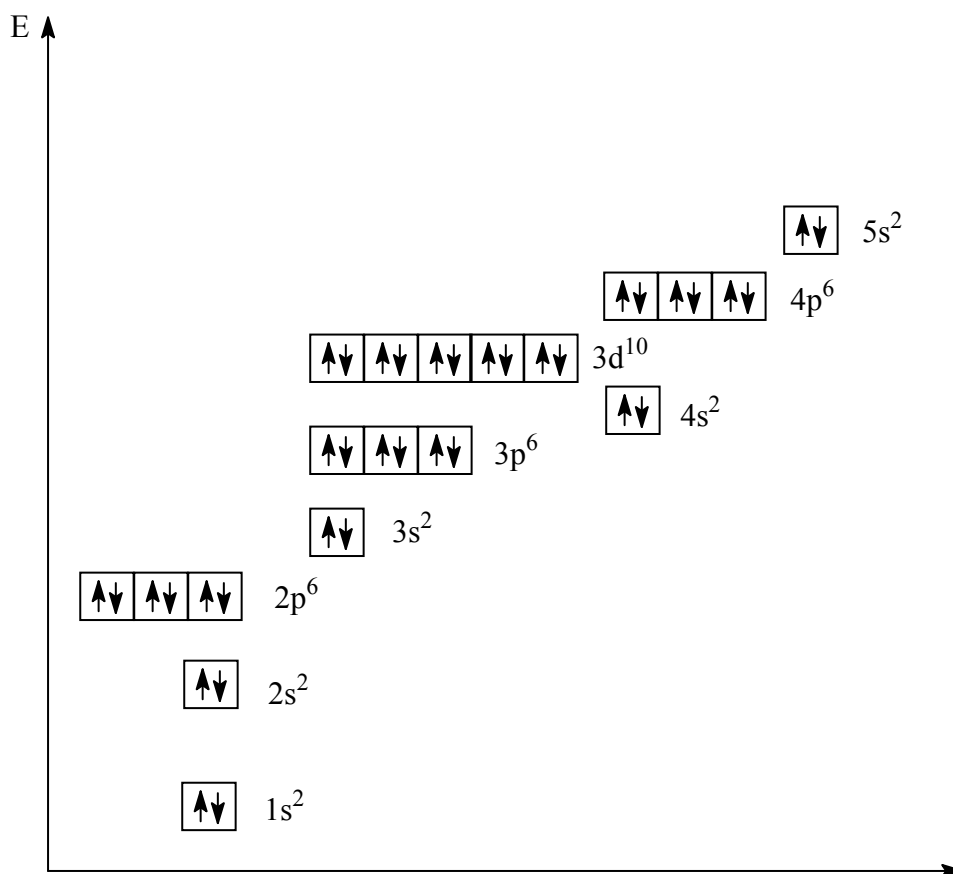


Рис.4. Энергетическая диаграмма заполнения электронами орбиталей 1-4 электронных слоев

Из-за того, что значение главного квантового числа в квадрате  $n^2$  входит в выражение для энергии электрона в знаменатель, различия в энергии электронов с разными значениями главного квантового числа  $n$ , отвечающие электронным оболочкам с  $n$  и  $n+1$  (значения разности  $E_n - E_{n+1}$ ), быстро уменьшаются по мере роста  $n$ . Это сближение условно отражено на рис. 4.

Руководствуясь приведенными выше сведениями о квантовых числах и порядке заполнения электронами атомов химических

элементов, можно построить периодическую систему элементов. Удивительно, что Д.И.Менделеев, ничего не зная о квантовых числах, уровнях, подуровнях и других характеристиках электрона и электронных оболочек атомов, смог на основании гениальной интуиции создать более 150 лет назад периодическую систему элементов!

В атоме водорода H (атомный номер  $Z = 1$ ) первый электрон попадает на уровень  $1s$  (рис. 5). В атоме гелия He ( $Z = 2$ ) новый электрон попадает

	1s	2s	2p
${}^1_1\text{H}$	↑		
${}^2_2\text{He}$	↑↓		
${}^3_3\text{Li}$	↑↓	↑	
${}^4_4\text{Be}$	↑↓	↑↓	
${}^5_5\text{B}$	↑↓	↑↓	↑ □ □
${}^6_6\text{C}$	↑↓	↑↓	↑ ↑ □
${}^7_7\text{N}$	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
${}^8_8\text{O}$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑
${}^9_9\text{F}$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
${}^{10}_{10}\text{Ne}$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

Рис.5. Заполнение электронами орбиталей элементов от H до Ne

также на уровень  $1s$ . У одного из двух электронов атома гелия набор квантовых чисел такой:  $n = 1, l = 0, m = 0, s = 1/2$ ; а у второго –  $n = 1, l = 0, m = 0, s = -1/2$ . В атоме следующего за гелием элемента лития Li ( $Z =$



3) три электрона. Однако третьему электрону места в оболочке с  $n = 1$  нет: квантовые характеристики третьего электрона в этой оболочке будут полностью совпадать с характеристиками одного из двух уже имеющихся здесь электронов. А такое совпадение невозможно, оно запрещено принципом Паули. Поэтому третий электрон атома лития занимает место на второй электронной оболочке, так что у него  $n = 2$ . Остальные его квантовые характеристики следующие:  $l = 0$ ,  $m = 0$ ,  $s = \frac{1}{2}$ .

Для того, чтобы отразить характер заполнения электронами какого-либо атома, используют не пространственные записи типа приведенных выше, а так называемые электронные конфигурации атомов. В случае атома лития электронная конфигурация нейтрального невозбужденного атома имеет вид:  $1s^2 2s^1$  (нужно отметить, что и во всех остальных случаях в этом разделе речь идет об описании электронных конфигураций именно нейтральных невозбужденных атомов).

На орбитали  $2s$  могут находиться (в соответствии с принципом Паули) 2 электрона (с разными значениями спина). Поэтому понятно, что электронная конфигурация следующего за литием в периодической системе элемента бериллия Be ( $Z = 4$ )  $1s^2 2s^2$ .

В атоме бериллия все места для электронов на  $2s$ -подуровне заняты. Новый, пятый электрон у атома следующего за бериллием элемента бора B ( $Z = 5$ ) поступает на орбиталь, для которой  $n = 2$ , значение побочного квантового числа  $l = 1$ , магнитного  $m = 0$ , а спин  $s = \frac{1}{2}$ . Орбиталь с  $l = 1$  – это орбиталь  $p$ -электрона. Всего таких орбиталей 3. Электронная конфигурация атома бора  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

В атоме следующего за бором элемента – углерода С ( $Z = 6$ ) шесть электронов. Шестой электрон может попасть на  $2p$ -орбиталь, где уже имеется один электрон со спином  $s = +\frac{1}{2}$ , а может – и на свободную  $2p$ -орбиталь, где еще нет электрона. В соответствии с *правилом, Гунда* (фамилию сейчас часто пишут через первую букву «х»: Хунд) *в пределах одного подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимален.* Иными словами, правило Гунда – правило максимальной мультиплетности спина, т.е. максимального сложения значений спина электронов данного подуровня.

Поэтому *первый электрон, оказавшийся на орбитали, всегда имеет спин  $+\frac{1}{2}$*  и правильно изображается стрелкой, направленной вверх ( $\uparrow$ ). Новый шестой электрон в атоме углерода попадает на свободную  $2p$ -орбиталь со спином  $+\frac{1}{2}$ . В результате на двух  $p$ -орбиталях атома С оказывается по одному  $p$ -электрону, и их суммарный спин оказывается равен  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  (если бы шестой электрон в атоме С занял место на орбитали, где уже был электрон со спином  $\frac{1}{2}$ , суммарный спин этих двух электронов стал бы равен 0). Таким образом, электронная конфигурация атома С  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

С учетом правила Гунда новый электрон в атоме элемента азота N ( $Z = 7$ ) попадает на третью свободную  $p$ -орбиталь второго подуровня. Электронная конфигурация атома N  $1s^2 2s^2 2p^3$ , а суммарный спин атома равен 1,5 ( $3 \cdot \frac{1}{2}$ ).

В атоме следующего за азотом элемента кислорода O ( $Z = 8$ ) свободных  $p$ -орбиталей нет, и восьмой электрон занимает место на одной из этих орбиталей, где уже был неспаренный электрон. Спин

нового электрона  $-\frac{1}{2}$ , а суммарный спин атома кислорода  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ .  
Электронная конфигурация атома кислорода O  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

Понятно, что в атоме фтора F ( $Z = 9$ ) остается только один неспаренный электрон со спином  $\frac{1}{2}$ . Электронная конфигурация этого атома  $1s^2 2s^2 2p^5$ .

В атоме замыкающего второй период элемента неона Ne ( $Z = 10$ ) все электроны  $2p$ -подуровня спарены. Суммарный спин атома неона 0, а его электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Теперь все места на уровне с главным квантовым числом  $n = 2$  заняты, и в соответствии с принципом Паули одиннадцатый электрон в атоме следующего в периодической системе за неоном элемента натрия Na ( $Z = 11$ ) занимает место на  $3s$ -орбитали следующего электронного слоя с  $n = 3$ . Электронная конфигурация атома натрия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , его спин  $\frac{1}{2}$ .

У последующих элементов от магния Mg ( $Z = 12$ ) до аргона Ar ( $Z = 18$ ) порядок заполнения электронами  $3s$ - и  $3p$ -подуровней аналогичен порядку заполнения  $2s$ - и  $2p$ -подуровней второго электронного слоя. Электронная конфигурация аргона Ar  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

Уже отмечалось, что координата электрона в атоме не определена, и указать, какой электрон ближе к ядру, а какой дальше, нельзя. Тем не менее, в литературе устоялись идущие от доволновых представлений о природе электрона выражения типа «внешний электронный слой», «предвнешний электронный слой» и аналогичные. В рамках таких представлений электронный слой атома с максимальным для его электронов значением главного квантового числа называют внешним. Если использовать этот термин, то можно сказать, что внешние электронные слои атомов аргона и неона характеризуются одинаковой конфигурацией  $s^2 p^6$ .

Как следует из приведенной на рис. 4 диаграммы, энергия электронов  $4s$ -подуровня в атоме меньше, чем  $3d$ -подуровня. Поэтому новый, девятнадцатый электрон в атоме калия К ( $Z = 19$ ) поступает не на  $3d$ -подуровень, который имеется в слое с главным квантовым числом  $n = 3$ , а на  $4s$ -подуровень следующего электронного слоя с главным квантовым числом  $n = 4$ . Поэтому электронная конфигурация атома калия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ . Электронная конфигурация следующего за калием в периодической системе элемента кальция Са ( $Z = 20$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

В атоме кальция оба места на  $4s$ -орбитали электронами заняты. Энергия  $3d$ -подуровня ниже, чем  $4p$  (рис. 4). Поэтому, если атомный номер элемента увеличится еще на единицу, то новый двадцать первый электрон в атоме элемента скандия Sc ( $Z = 21$ ) попадет на одно из вакантных мест на  $3d$ -подуровне, состоящего из пяти орбиталей (рис. 6).

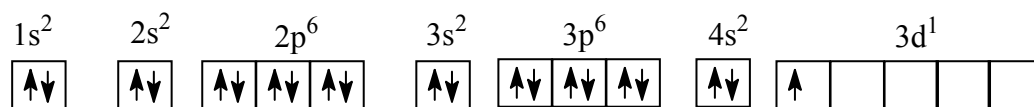


Рис.6. Схема заполнения электронами орбиталей в атоме скандия

Заполнение электронами  $3d$ -подуровня в атомах двух следующих элементов – титана Ti ( $Z = 22$ ) и ванадия V ( $Z = 23$ ) происходит в соответствии с приведенными выше принципами и правилами. В результате в атоме ванадия на  $3d$ -подуровне оказывается три неспаренных электрона (электронная конфигурация атома ванадия  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ ) и приводит к тому, что в этом атоме три неспаренных электрона.

Обратите внимание! Хотя по энергии  $3d$ -электроны выше, чем  $4s$ -электронов, и попали они в соответствующие атомы уже тогда, когда  $4s$ -электроны в их оболочке уже были, при указании электронной конфигурации  $4s$ -электроны записывают после  $3d$ -электронов.

Казалось бы, электронная конфигурация атома хрома Cr ( $Z = 24$ ) будет  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$  и спин атома хрома  $2 (4 \bullet \frac{1}{2})$ . Но на самом деле спин этого атома  $3 (6 \bullet \frac{1}{2})$ . Откуда же в атоме хрома 6 неспаренных электронов? Дело в том, что состояние с наполовину заполненным электронами  $3d$ -подуровне (по одному электрону на каждой из пяти  $3d$ -орбиталей) и одним электроном на  $4s$ -подуровне энергетически более выгодно (т.е. обладает меньшей энергией), чем распределение электронов, отвечающее конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ .

В атоме хрома Cr один электрон с  $4s$ -орбитали как бы «проваливается» и попадает на свободную  $3d$ -орбиталь. Поэтому правильно записанная

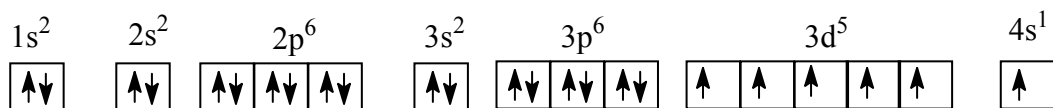


Рис. 7. Схема заполнения электронами орбиталей в атоме хрома

электронная конфигурация нейтрального невозбужденного атома хрома  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ . В атоме хрома 6 неспаренных электронов (пять на  $3d^5$  и один на  $4s^1$ ). Поэтому суммарный спин атома хрома равен 3. Численное значение спина хрома самое большое для атомов 4-го периода.

Далее сначала происходит заполнение  $4s$ -подуровня (электронная конфигурация атома марганца Mn, для которого  $Z = 25$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ). Затем наблюдается дозаполнение (достройка)  $3d$ -подуровня.

Электронная конфигурация атома меди Cu,  $Z = 29$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ , а атома цинка Zn,  $Z = 30$ ,  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . Далее с ростом атомного номера элемента до  $Z = 38$  у криптона Kr происходит постепенное заполнение электронами  $4p$ -подуровня. Последующее заполнение электронами слоев и подуровней в атомах происходит в соответствии с указанными выше принципами и правилами. Заполнение электронами  $4f$ -подуровня, который имеется в 4-м электронном слое, начинается у элементов не 5-го, а 6-го периода, после того, как на  $6s$ -подуровне электронных оболочек атомов этого периода оказывается 2 электрона. В результате такой особенности заполнения в 6-м периоде оказывается 14 близких по химическим свойствам элементов – лантаноидов (на орбиталях  $4f$ -подуровня всего может разместиться  $7 \cdot 2 = 14$  электронов).

Обратите внимание: *во всех рассмотренных случаях внешний электронный слой атома содержит не больше 8 электронов.*

### Задание на дом

1. Запишите в тетради электронные конфигурации атомов всех элементов 4-го периода. Каково значение суммарного спина каждого из этих атомов?

2. У атомов какого элемента 4-го периода самое большое значение спина?

3. Какому элементу отвечает электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ?

Задачи на массовую долю вещества в растворе

1. Сколько граммов цинка надо добавить к 200 мл 30%-й соляной кислоты (плотность  $1,15 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить: а) 25%-й раствор соляной кислоты; б) 5%-й раствор хлорида цинка?

2. Сколько граммов  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  надо внести в 300 г 25%-го раствора серной кислоты, чтобы получить: а) 20%-й раствор серной кислоты; б) 5%-й раствор соляной кислоты; в) 5%-й раствор хлорида бария?

## **Тема 5. Электроотрицательность. Ван-дер-ваальсова (физическая) связь и химическая связь.**

### **Ионный вид химической связи.**

Атомы способны взаимодействовать между собой. При этом между ними возникают связи, которые могут быть довольно слабыми, а могут быть и сильными, очень прочными. Взаимодействие между атомами определяется характеристиками содержащихся в них электронов.

Слабые взаимодействия между атомами приводят, например, к тому, что поверхность нашей одежды, поверхность стен, волосы и т.д. поглощают различные вещества, в том числе и пахучие. С течением времени связи поглощенных веществ с поверхностью разрушаются. *Такую непрочную связь принято называть ван-дер-ваальсовой связью* (по имени впервые описавшего этот тип связи голландского физика Я.-И.Ван-дер-Ваальса). Эта связь обусловлена чисто физическими взаимодействиями, поэтому ее можно назвать *физической* связью.

*Более прочную связь между атомами рассматривают как химическую связь.* Возникновение такой связи между атомами может быть обусловлено тем, что атомы разных элементов различаются по способности отдавать электроны и принимать в свою электронную оболочку электроны других атомов. Одним из первых на различия в этой способности у атомов разных элементов обратил внимание Л.Полинг, который ввел в обиход специальную характеристику атомов – значение их электроотрицательности (ЭО). Он создал первую шкалу ЭО, в которой атомам разных элементов приписано определенное ее численное значение (в относительных единицах, размерности у значений ЭО нет).

Наибольшей способностью отдавать при взаимодействии с атомами других элементов свой электрон обладают атомы 1-й группы периодической системы – атомы щелочных элементов. Л.Полинг



приписал атомам самого легкого щелочного элемента – лития Li значение ЭО, равное 1. У других щелочных элементов оно может быть немного меньше 1 (например, у цезия Cs оно равно 0,7). Для разных элементов-металлов значение ЭО по Полингу может быть от 0,7 до 2,5.

Элемент, для атомов которого отдача электронов при взаимодействии с другими атомами практически невозможна, это фтор F. По Полингу, у атома фтора значение ЭО самое большое и равно 4,0. Если значение ЭО атомов элемента находится в пределах от 2,0-2,1 до 4,0, то такой элемент относят к числу неметаллов. К их числу принадлежат кислород (3,5), хлор и азот (по 3,0). Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения ЭО атомов некоторых элементов по шкале Полинга

<b>Химический элемент</b>	Атомный номер	Значение ЭО	<b>Химический элемент</b>	Атомный номер	Значение ЭО
<i>Водород</i>	1	2,1	Калий	19	0,8
Литий	3	1,0	Кальций	20	1,0
<i>Углерод</i>	6	2,5	Хром	24	1,6
<i>Азот</i>	7	3,0	Марганец	25	1,5
<i>Кислород</i>	8	3,5	Железо	26	1,8
<i>Фтор</i>	9	4,0	Медь	29	1,9
Натрий	11	0,9	Цинк	30	1,6
Магний	12	1,2	<i>Бром</i>	35	2,8
Алюминий	13	1,5	Серебро	47	1,9
<i>Кремний</i>	14	1,8	<i>Иод</i>	53	2,5
<i>Фосфор</i>	15	2,1	Барий	56	0,9
<i>Сера</i>	16	2,5	Свинец	82	1,9
<i>Хлор</i>	17	3,0			

Примечание. Названия неметаллов в таблице выделены курсивом

Если во взаимодействие между собой вступают атомы, разность значений ЭО которых составляет 2,3-3 (например, натрий и фтор,

кальций и кислород), то происходит следующее. Атом элемента с небольшой ЭО (например, атом натрия) отдает свой электрон атому с большей ЭО. В результате оба первоначально нейтральных атома превращаются в заряженные атомы – ионы.

*Положительно заряженные ионы принято называть катионами, а отрицательно заряженные – анионами.* Между катионами и анионами действует сила притяжения (а между одинаково заряженными ионами – сила отталкивания). Силу взаимодействия  $F$  двух электрических зарядов  $q_1$  и  $q_2$  передает закон Кулона:

$$F = f(q_1 q_2 / r^2),$$

где  $f$  – коэффициент пропорциональности, а  $r$  – расстояние между центрами заряженных частиц. Силы взаимодействия заряженных частиц часто называют кулоновскими (или электростатическими).

Если в результате взаимодействия двух атомов один из них стал катионом, а другой – анионом, то между этими ионами возникает химическая связь, которую называют ионной. *Ионная связь обусловлена кулоновским взаимодействием между катионами и анионами.*

Химическую связь часто характеризуют энергией, которая выделяется при возникновении соответствующей связи. Энергия, отвечающая образованию 1 моль соединения с ионной связью, обычно составляет от 300 до 700 кДж/моль<sup>\*</sup>). Отметим, что энергия ван-дер-ваальсовой связи составляет от 1-5 до 10-15 кДж/моль.

Силы притяжения между разноименно заряженными ионами (и отталкивания между одноименно заряженными ионами) действуют по всем направлениям пространства, быстро убывая с ростом расстояния между заряженными частицами. Поэтому ионная связь – связь ненаправленная. И совершенно неважно, сколько, например, отрицательно заряженных ионов окружают данный катион – он будет

притягиваться ко всем расположенным вокруг него анионам в соответствии с законом Кулона. Аналогично любой анион будет притягиваться ко всем расположенным вокруг него катионам.

\*Напомним, что в 1 моль содержится столько же структурных элементов материи, сколько содержится атомов в 12 г нуклида углерод-12. Экспериментально найдено, что в 1 моль содержится  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов (протонов, нейтронов, электронов или др. структурных элементов материи). Число  $6,02 \cdot 10^{23}$  называют числом Авогадро, обозначение  $N_A$ .

*Таким образом, ионная связь – связь и ненаправленная, и ненасыщаемая.* При переходе от нейтрального атома к положительно заряженному иону размер микрочастицы заметно сокращается (диаметр на 20-30%). Напротив, при переходе от нейтрального атома к отрицательно заряженному иону размер частицы заметно увеличивается. В результате размер катионов значительно меньше размера анионов, и в ионных соединениях катионы располагаются между анионами, попадая в возникающие между анионами пустоты.

Нужно иметь в виду, что при образовании ионных связей и катионы, и анионы приобретают электронные конфигурации, сходные с электронными конфигурациями инертных газов. Так, электронная конфигурация иона  $\text{Na}^+$  аналогична электронной конфигурации атома инертного газа неона Ne, а электронная конфигурация хлорид-иона  $\text{Cl}^-$  аналогична электронной конфигурации атома аргона Ar.

Примеры соединений с ионным типом химической связи: LiBr, NaCl, CsI, BaO и др. *Соединения с ионным типом химической связи нелетучи, не имеют запаха.* Многие из них плавятся при достаточно высоких температурах ( $700^\circ\text{C}$  и выше).

Отметим, что основная часть энергии, отвечающей образованию ионной связи, выделяется при сближении в пространстве положительно и отрицательно заряженных ионов.

Геометрическое строение соединений с ионным типом химической связи определяется соотношением размеров катионов и

анионов и стремлением к максимальному сближению катионов и анионов в этих соединениях.

### Задание на дом

1. Запишите в тетради примеры пяти соединений с ионным типом химической связи. Из каких ионов эти соединения состоят?

2. Почему у соединений с ионным типом связи нет запаха?

3. Как изменяется размер частиц при переходе от нейтрального атома к положительно заряженному иону? А при переходе от нейтрального атома к отрицательно заряженному иону?

4. Суммарный объём каких частиц – катионов или анионов – в поваренной соли больше?

5. Линейный размер катиона оказался на 20% меньше линейного размера нейтрального атома. Во сколько примерно раз объём катиона меньше объёма нейтрального атома?

6. Сколько молей воды в 1 л воды?

7. Сколько всего электронов в 1 л воды?

8. Масса электрона примерно в 1800 раз меньше массы протона.

Какова масса всех электронов в 1 л воды?

### Задачи на массовую долю вещества в растворе

1. В каком соотношении по массе надо смешать 60%-ую серную кислоту и 40%-й олеум, чтобы получить 10%-й олеум?

2. Сколько граммов 20%-го раствора сульфата натрия надо прилить к 300 г 5%-го раствора хлорида бария, чтобы получить: а) 3%-й раствор хлорида бария; б) 3%-й раствор хлорида натрия; в) 3%-й раствор сульфата натрия?

**Тема 6. Ковалентная связь. Направленность и насыщенность ковалентных связей атома. Молекулы. Структурные формулы. Модель минимальной энергии взаимодействия электронных пар атома (модель Гиллеспи). Геометрия простейших молекул. Молекулярные орбитали и энергия образования простейших двухатомных молекул**

Химическая связь может возникать не только путем перехода электрона от одного атома к другому и притяжения возникших противоположно заряженных ионов, но и путем обобществления электронов, первоначально принадлежавших разным атомам. При этом первоначально неспаренные электроны каждого атома образуют электронные пары. Они притягиваются одновременно к ядрам двух исходных атомов, за счет чего и возникает химическая связь между этими атомами. Такой тип связи получил название *ковалентной*.

Например, в атоме водорода есть один неспаренный электрон. Когда два атома водорода образуют одну ковалентную химическую связь, возникает новая микрочастица – двухатомная молекула водорода  $H_2$ . Ковалентную связь отображают двумя точками или черточкой (рис. 8).



Рис. 8. В молекуле  $H_2$  одна ковалентная связь,  
а в молекуле  $N_2$  их три

Молекула азота  $N_2$  возникает за счет образования между атомами азота трех ковалентных связей. В каждом атоме азота три неспаренных электрона, и связь между двумя атомами азота реализуется за счет трех электронных пар. Тройная связь прочнее одинарной – она заметно короче одинарной. При возникновении

тройной связи выделяется больше энергии, чем при возникновении двойной или одинарной связи.

Если ковалентная связь возникла между одинаковыми атомами (двумя атомами водорода, двумя атомами азота и т.д.), то электронная пара принадлежит каждому атому в равной степени, и связь будет *неполярной*. Но общая электронная пара может возникнуть между близкими, но все же разными по ЭО атомами, причем ЭО каждого атома составляет от 2-2,5 до 4 (примеры: HCl, H<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub> и др.). В этом случае более электроотрицательный атом частично перетягивает на себя общую электронную пару, и каждый атом приобретает небольшой электрический заряд (более электроотрицательный – отрицательный, а менее электроотрицательный – положительный). Такую *связь называют полярной ковалентной*.

Так как для образования ковалентных связей обычно нужно, чтобы у атомов были неспаренные электроны, то число ковалентных связей одного атома ограничено. Поэтому *ковалентная связь, в отличие от ионной, насыщаемая*.

При описании ковалентной связи постулировано, что такая связь образуется в том направлении от центра атома, где имеет место наибольшее перекрывание электронных облаков двух атомов. Если в образовании ковалентной связи участвуют *p*- или *d*-электроны хотя бы одного из двух атомов (облака которых не имеют центральной симметрии), то форма этих облаков во многом определяет геометрию образующихся молекул. Таким образом, *ковалентная связь, в отличие от ионной, связь направленная*.

В случае соединений с ковалентной связью (как неполярной, так и полярной) связи между атомами в одной группе атомов значительно прочнее, чем между атомами, относящимися к другим группам. Такие *обособленные группы атомов называют молекулами*. Примерами веществ с молекулярным строением могут служить водород H<sub>2</sub>,

кислород  $O_2$ , азот  $N_2$ , вода  $H_2O$ , хлороводород  $HCl$ , аммиак  $NH_3$ , метан  $CH_4$ , этиловый спирт  $C_2H_5OH$  и др. Вещества с молекулярным строением часто летучи при комнатной температуре или сравнительно небольшом нагревании, многие обладают запахом и сравнительно низкими температурами кипения и плавления.

Строение соединений с молекулярным строением принято передавать с помощью структурных формул, в которых связь между атомами передают черточками. Каждая черточка в таких формулах отвечает одной электронной паре (рис. 9).

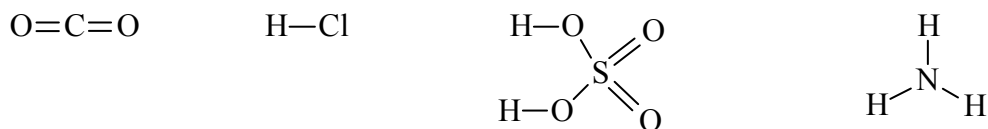


Рис. 9. Примеры структурных формул молекулярных соединений

Для описания геометрии молекул в последнее время широко используют модель минимальной энергии взаимного отталкивания электронных пар, в разработку которой большой вклад внес Р.Гиллеспи. В этой модели принимают, что в молекуле, состоящей, например, из атомов двух разных элементов, один атом – центральный, к которому присоединены атомы другого элемента (в случае метана  $CH_4$  центральный атом – это атом углерода, в случае хлорида бора  $BCl_3$  – атом бора и т.д.). Электронные пары, которыми центральный атом связан с атомами второго элемента, имеют одинаковый отрицательный заряд и отталкиваются друг от друга. Поэтому в пространстве эти электронные пары (и связи, которые обусловлены ими) располагаются так, чтобы энергия взаимного отталкивания была минимальна.

В результате в молекуле  $\text{BeCl}_2$  (существующей в парах этого соединения), атомы хлора расположены на одной прямой по разные стороны от атома бериллия, строение молекулы  $\text{BCl}_3$  отвечает равностороннему треугольнику, в центре которого находится атом бора, а строение молекулы  $\text{CH}_4$  – тетраэдру, в вершинах которого расположены атомы водорода (рис.10).

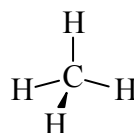
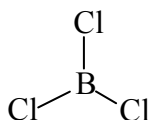


Рис. 10. Строение молекул  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{CH}_4$

Атомы в молекуле  $\text{BeCl}_2$  расположены на одной прямой, атомы хлора в молекуле  $\text{BCl}_3$  по вершинам равностороннего треугольника, а атомы Н в молекуле  $\text{CH}_4$  — по вершинам тетраэдра

Электронная пара может состоять из электронов двух атомов, а может состоять из электронов центрального атома, не участвующих в образовании химической связи. Так, в молекуле воды около атома О имеются две электронные пары, отвечающие связям О — Н, в формировании которых

участвуют электроны второго слоя атома О. 4 электрона этого слоя, не участвующие в образовании химических связей, также располагаются около центрального атома О. Таким образом, в молекуле воды атом кислорода окружен четырьмя электронными парами. Они расположены по направлениям от атома О к вершинам тетраэдра. Поэтому угол Н — О — Н в молекуле воды, равный  $104,5^\circ$ , близок к тетраэдрическому (рис.11).



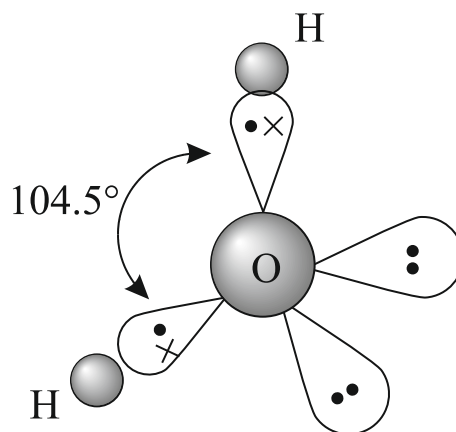


Рис.11.Строение молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

Модель Гиллеспи широко используют при описании геометрии как неорганических, так и органических соединений различного состава.

Еще одна важная задача при рассмотрении соединений с ковалентными связями – это анализ прочности связи, ее энергии. Для этой цели наиболее пригоден *метод молекулярных орбиталей*. Детальное изложение этого метода выходит за рамки школьной программы, мы рассмотрим далее только самые простые случаи. В основе метода молекулярных орбиталей (общепринятое обозначение – МО) лежит представление о том, что все электроны, входящие в состав данной молекулы, принадлежат всем атомам и образуют единое электронное облако. В этом молекулярном облаке электроны, как и в атоме, расположены на определенных молекулярных орбиталях.

*Число молекулярных орбиталей в молекуле равно сумме атомных электронных орбиталей атомов, образующих эту молекулу.* Молекулярные орбитали подразделяются на два вида – *связывающие* и *разрыхляющие*. В простейших двухатомных молекулах число этих орбиталей одинаково. Различия этих типов орбиталей состоят в том, что при переходе с атомной орбитали на связывающую молекулярную

орбиталь энергия выделяется, а на разрыхляющую – понижается (рис.12).

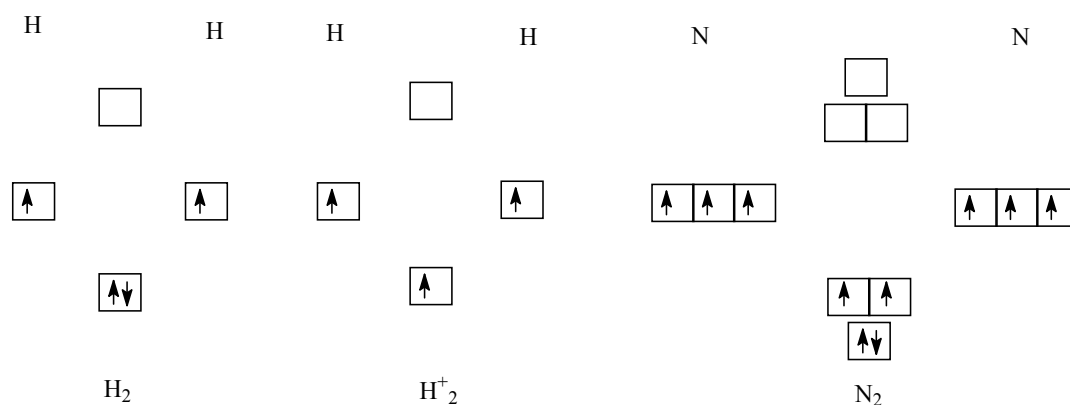


Рис.12. Схема МО молекулы водорода H<sub>2</sub>, иона H<sub>2</sub><sup>+</sup> и молекулы N<sub>2</sub>

Заполнение электронами молекулярных орбиталей происходит аналогично заполнению атомных орбиталей (сначала заполняются электронами орбитали с наименьшей энергией, потом – орбитали с более высокой энергией и т.д.). При заполнении орбиталей с одинаковой энергией действует правило Гунда и т.д.

Так, при образовании молекулы водорода H<sub>2</sub> число молекулярных орбиталей равно 1+1=2. Одна из орбиталей – связывающая, а другая – разрыхляющая. В молекуле водорода электроны расположены только на связывающей орбитали. Использование модели МО позволило объяснить существование довольно устойчивого молекулярного иона H<sub>2</sub><sup>+</sup>. В нем единственный электрон находится на связывающей орбитали (рис.11).

Если в очень грубом приближении принять, что в образовании молекулы азота N<sub>2</sub> участвуют только 2p-электроны каждого атома азота, и таких электронов всего 6 (3+3), то понятно, что все эти электроны разместятся на трех связывающих МО, и поэтому молекула азота будет очень прочна. В случае молекулы CO 2p-электронов

атомов С и О также 6 ( $2+4$ ), и число молекулярных орбиталей для их размещения также 6. Это объясняет, почему энергия связи атомов в молекуле СО (915 кДж/моль) близка к энергии связи атомов в молекуле  $N_2$ .

В молекуле фтора  $F_2$   $2p$ -электронов 10. Они заполняют три связывающие орбитали и две разрыхляющие. Выигрыш в энергии при образовании такой молекулы невелик, и ее прочность не очень велика. А в случае инертного газа гелия у каждого атома два электрона, а орбиталь всего одна. Поэтому молекул  $He_2$  не существует – никакого выигрыша энергии при ее образовании из атомов He нет (два электрона могли бы занять связывающую орбиталь, а два – разрыхляющую). А вот молекулярный ион  $He_2^+$  может существовать (и наблюдается экспериментально): в этом ионе два электрона занимают связывающую орбиталь, а на разрыхляющей орбитали находится только один электрон. Поэтому небольшой выигрыш в энергии при образовании иона  $He_2^+$  имеется.

Модель МО позволила объяснить наличие парамагнетизма молекулярного кислорода и молекул NO, а также объяснить и предсказать многие другие характеристики веществ молекулярного строения. В настоящее время для предсказания с ее помощью строения и свойств молекул широко используют современные быстродействующие компьютеры.

### Задание на дом

1. Составьте графические формулы оксида серы(VI), серной кислоты, ортофосфорной кислоты, углекислого газа.
2. Приведите формулы трех соединений с полярными ковалентными связями.

3. Укажите, какие химические связи представлены в молекуле серной кислоты.

4. Приведите примеры трех соединений, в которых одновременно были бы и ионные, и полярные ковалентные связи.

5. Какова геометрия молекулы  $\text{CO}_2$ ? В чем отличие геометрии этой молекулы и молекулы сернистого газа  $\text{SO}_2$ ?

6. Какова геометрия иона аммония  $\text{NH}_4^+$ ?

7. Как объяснить, что устойчивость молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  значительно выше, чем молекулярного иона  $\text{H}_2^-$ ?

Задачи на содержание растворенного вещества в растворе

1. Сколько граммов воды надо добавить к 400 г 40%-го раствора серной кислоты, чтобы получить раствор с массовой долей 20%?

2. Сколько литров сероводорода (н.у.) надо пропустить через 500 г 6%-го раствора хлорида меди(II), чтобы получить 4%-ый раствор этого хлорида?

3. Сколько граммов кристаллогидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  надо добавить к 500 г 8%-го раствора сульфата калия, чтобы получить 4%-й раствор:

а) сульфата калия; б) хлорида бария?

## Тема 6А. Донорно-акцепторный механизм формирования ковалентной связи. Водородная связь.

Образование полярной ковалентной связи может происходить не только путем объединения двух неспаренных электронов, первоначально принадлежавших атомам с разными значениями ЭО, но и за счет передачи электронной пары от одного атома (атома-донора) к другому атому (атому-акцептору). Например, рассмотрим молекулу аммиака  $\text{NH}_3$ . Валентный слой атома азота содержит пять электронов. Три из них участвуют в образовании пар с валентными электронами трех атомов водорода. Остаются два электрона, которые образуют электронную пару. Эта электронная пара принадлежит атому азота.

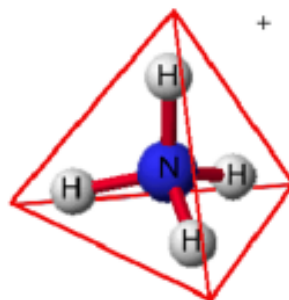


Рис.13. Полярные ковалентные связи в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$

Но представим себе: аммиак оказался в водной среде, куда добавлена сильная кислота. Кислота в водной среде диссоциирована на катион (катионы)  $\text{H}^+$  и анион кислотного остатка. Катион водорода – это «голый» протон, несущий положительный заряд. Он «прилипает» к свободной электронной паре атома N, и между атомами азота и водорода возникает четвертая полярная ковалентная связь. *Донорно-акцепторный механизм возникновения этой связи* не такой, как трех других связей атома N с атомами H. Но все четыре связи атома N с атомами H в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  совершенно одинаковы и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом N (рис. 13). По аналогичному донорно-акцепторному

механизму возникают полярные ковалентные связи в самых разных соединениях.

С участием атомов водорода реализуется еще один вид межатомного взаимодействия – так называемая *водородная связь*. Этот тип связи реализуется чаще всего при межмолекулярном взаимодействии, но известны и случаи внутримолекулярной водородной связи.

*Водородная связь – это связь, в которой атом водорода связывает атомы двух электроотрицательных элементов X и Y, располагаясь между ними на одной прямой* (рис.14). В качестве атомов X и Y прежде всего

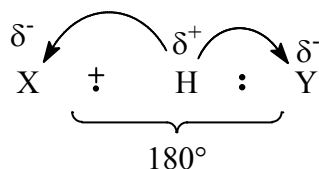


Рис.14. Схема водородной связи между атомами X и Y.

X и Y – атомы с большим значением ЭО, чем ЭО атома H

могут выступать атомы фтора и кислорода (а также азота, хлора и некоторые другие с большими значениями ЭО). В водородной связи X и Y могут быть атомами как двух разных элементов, так и одного и того же.

Еще раз подчеркнем: при возникновении водородной связи три атома: X, H и Y расположены на одной прямой. Обусловлено это тем, что атом H, лишенный электрона, имеет очень маленький размер, а отрицательно заряженные электронные оболочки более электроотрицательных атомов X и Y взаимно отталкиваются друг от друга. По прочности водородная связь занимает промежуточное положение между ван-дер-ваальсовой и химической связью. Водородная связь имеет важнейшее значение для свойств воды,

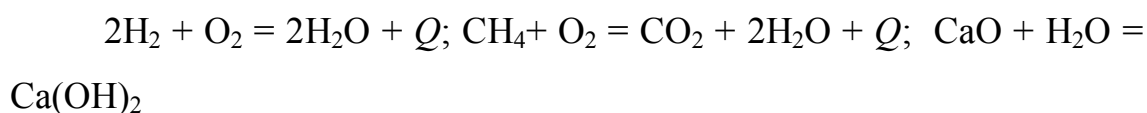
плавиковой кислоты HF, аммиака NH<sub>3</sub> и других веществ, содержащих атомы Н и атомы наиболее электроотрицательных элементов. Так, в воде водородные связи обеспечивают сильное межмолекулярное взаимодействие и, в частности, то, что вода при замерзании расширяется, характеризуется высокой температурой кипения, высокой теплоемкостью. Водородные связи играют важную роль в биохимических процессах.

## Тема 7. Тепловой эффект химических реакций. Закон Гесса.

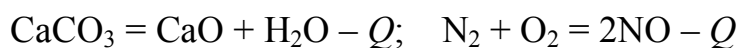
### Теплоты (энтальпии) образования сложных веществ из простых.

Протекание химических реакций обычно сопровождается выделением теплоты в окружающую среду или поглощением теплоты из окружающей среды. *Выделение или поглощение теплоты при протекании химической реакции называют тепловым эффектом реакции* и обозначают буквой  $Q$ . Уравнения химических реакций, в которых приведен тепловой эффект реакции, называют термохимическими.

Реакции, при протекании которых теплота выделяется и передается окружающей среде, называют *экзотермическими*, а те, при протекании которых теплота поглощается из окружающей среды, называют *эндотермическими*. Экзотермическим реакциям отвечает положительный тепловой эффект  $+Q$ , а эндотермическим – отрицательный тепловой эффект  $-Q$ . Примеры экзотермических реакций:



Примеры эндотермических реакций:

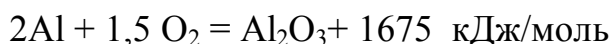


Численное значение теплового эффекта  $Q$  химической реакции зависит от следующих факторов:

1. *Природы реагирующих веществ.* Нет однозначной связи теплового эффекта с природой реагирующих веществ, например, с молекулярной массой реагентов или их составом. Поэтому значения тепловых эффектов для разных веществ трудно (а иногда и невозможно) предсказать теоретически, вследствие чего важными оказываются экспериментальные результаты, которые получают при изучении тепловых эффектов специалисты – термохимики.



2. *Массы реагирующих веществ.* Чем больше масса реагирующих веществ, тем больше тепловой эффект. Для того, чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты разных реакций, их значения принято относить к 1 моль одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции. По этой причине в термохимических уравнениях часто используют дробные коэффициенты. Так, термохимическое уравнение горения алюминия в кислороде имеет вид:



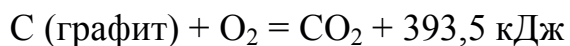
Если понятие «моль» к реагенту неприменимо (бензин, природный газ, каменный уголь, дрова, солома и др.), то в таких случаях используют понятие теплоты сгорания. Теплота сгорания – это теплота, выделяющаяся в окружающую среду при сгорании 1 кг твердого или жидкого вещества или при сгорании 1 м<sup>3</sup> горючего газа. Так, при сгорании 1 кг бензина окружающая среда получит 25,5-26,2 МДж/кг, 1 кг торфа – 24 МДж/кг. Теплота сгорания природного газа составляет 31-38 МДж/м<sup>3</sup>.

3. *Температуры исходных веществ и продуктов реакции.* Связано это с тем, что на нагревание продуктов реакции может быть израсходована значительная часть теплоты реакции. Для стандартизации договорились относить тепловые эффекты к условиям, отвечающим температуре 25°С как исходных веществ, так и продуктов реакции.

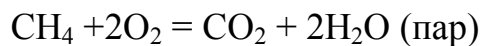
Для некоторых веществ тепловой эффект химических реакций зависит также от:

4. *Аллотропной модификации реагирующих или образующихся веществ.* Например, теплота реакции с кислородом углерода в виде графита отличается от теплоты реакции с кислородом алмаза (теплота сгорания графита больше), поэтому в соответствующем

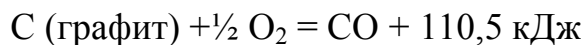
термохимическом уравнении надо указывать аллотропную модификацию реагента:



5. *Агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции.* Агрегатное состояние нужно учитывать, если при 25°C вещество может быть, например, и в виде пара, и в виде жидкости (или твердого тела). К таким веществам относится, например, вода, этиловый спирт, нафталин и многие другие. В таких случаях в термохимических уравнениях указывают агрегатное состояние реагента, например:



В 1840 г. работавший в Петербурге химик Г.И.Гесс экспериментально установил, что *тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ, но зависит от того, через какие промежуточные стадии осуществляется реакция.* Это – *термохимический закон Гесса.* Примером его применимости может служить следующий пример. При сгорании 1 моль графита до  $\text{CO}_2$  в окружающую среду попадает 393,5 кДж теплоты. А вот при окислении 1 моль графита до  $\text{CO}$  в окружающую среду выделится 110,5 кДж:



Если 1 моль  $\text{CO}$  окислить далее до  $\text{CO}_2$ , то выделится еще 283 кДж:



Обе реакции обеспечивают получение тех же  $110,5 + 283 = 393,5$  кДж. Закон Гесса – фактически это частный случай закона сохранения энергии при протекании химических реакций.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции, но взятому с обратным знаком. Так, если тепловой эффект экзотермической реакции



равен 178,5 кДж, то тепловой эффект эндотермической реакции



Еще одно следствие из закона Гесса – тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования веществ, участвующих в реакции, из простых веществ. Так, зная значения теплот образования из простых веществ (Ca, C и O<sub>2</sub>) карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> (аллотропная модификация кальцит, 1207 кДж/моль), оксида кальция CaO (635 кДж/моль) и углекислого газа CO<sub>2</sub> (393,5 кДж/моль), можно найти теплоту эндотермической реакции



как разность суммы теплот образования CaO и CO<sub>2</sub> и теплоты образования CaCO<sub>3</sub> (кальцит)

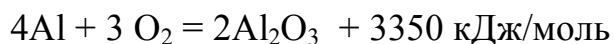
$$Q = 635 + 393 - 1207 = -178,5 \text{ кДж/моль}$$

При расчетах принимают, что при 25°C теплоты образования простых веществ равны 0 (той аллотропной модификации, которая устойчива при 25°C).

Протекание экзотермической реакции, связанной с выделением энергии в окружающую среду, приводит к уменьшению внутренней энергии вещества. Общий запас энергии данного вещества называют энтальпией (обозначают латинской буквой *H*). В ходе реакции энтальпия изменяется, поэтому перед знаком *H* указывают знак Δ (греч. буква «дельта»). Очевидно, что  $Q = -\Delta H$ .

### Задание на дом

1. Какова молярная теплота образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, если установлено, что



2. Сколько граммов NO образовалось, если израсходовано 9037 кДж, а на получение 1 моль NO требуется 90,4 кДж?

3. При сгорании 6 г графита получено 198 кДж. Сколько теплоты выделится при сгорании 960 г графита.

4. В каком соотношении по массе надо смешать уголь и карбонат кальция, чтобы, начавшись, реакция горения угля и разложения карбоната кальция протекала без отвода теплоты и без его подвода из окружающей среды. Значения теплового эффекта горения угля в кислороде и разложения  $\text{CaCO}_3$  приведены в материале лекции.

#### Задачи на растворимость веществ

1. Растворимость сульфата меди (в граммах на 100 г воды) составляет: 14,3 ( $0^\circ\text{C}$ ) и 39,5 ( $60^\circ\text{C}$ ). Сколько граммов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  выпадет в осадок при охлаждении до  $0^\circ\text{C}$  500 г раствора сульфата меди, насыщенного при  $60^\circ\text{C}$ ?

2. Растворимость сульфата меди (в граммах на 100 г воды) составляет: 14,3 ( $0^\circ\text{C}$ ), 23,5 ( $25^\circ\text{C}$ ) и 39,5 ( $60^\circ\text{C}$ ). В каком соотношении по массе надо смешать растворы сульфата меди, насыщенные при  $0^\circ\text{C}$  и при  $60^\circ\text{C}$ , чтобы получить раствор, насыщенный при  $25^\circ\text{C}$ ?

3. Сколько граммов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  надо добавить к 300 г. раствора сульфата меди, насыщенного при  $25^\circ\text{C}$ , чтобы получить раствор сульфата меди, насыщенный при  $60^\circ\text{C}$ , если растворимость  $\text{CuSO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$  составляет 39,5 г (граммы на 100 г воды)?

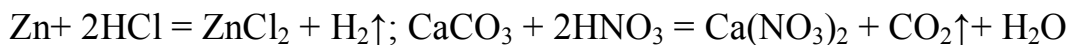
4. Сколько граммов насыщенного при  $60^\circ\text{C}$  раствора сульфата меди надо охладить до  $0^\circ\text{C}$ , чтобы получить 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ? Растворимость сульфата меди (в граммах на 100 г воды) составляет: 14,3 ( $0^\circ\text{C}$ ) и 39,5 ( $60^\circ\text{C}$ ).

**Тема 8. Основы химической кинетики. Скорость химических реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Энергия активации. Катализ и катализаторы.**

Химическая кинетика – учение о законах протекания химических процессов во времени, их механизмах и скоростях. Химические реакции по-разному протекают в различных системах.

*Системы* в химии – рассматриваемое вещество или совокупность веществ. Системы подразделяют на закрытые (для них отсутствует массообмен с окружающей средой) и *открытые* (массообмен есть). Значительно проще рассматривать закрытые системы, о которых и будет идти речь далее.

В системах выделяют их части – фазы. *Фаза* – часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую макросвойства (плотность, цвет и др.) изменяются скачком. Системы, состоящие из одной фазы, называют *гомогенными*, из нескольких фаз – *гетерогенными*. Реакции, протекающие в одной фазе, называют гомогенными, в системах, состоящих из нескольких фаз, – гетерогенными. Гомогенные реакции протекают в объеме, гетерогенные – на поверхности раздела фаз. Примеры гетерогенных реакций:



Далее рассмотрены закрытые системы, в которых протекают гомогенные реакции (реакции в газе или в растворе).

Примем, что стенки, отделяющие данную систему от окружающего мира, обладают высокой теплопроводностью, и температура внутри всей системы всегда равна температуре окружающей среды.

Примеры гомогенных реакций:



Эти реакции протекают в газовой фазе. Гомогенные реакции могут протекать и в растворах. Например, в водном растворе могут протекать такие реакции:



В основе химической кинетики лежат два постулата. Во-первых, для того, чтобы две микрочастицы (атомы, молекулы, ионы) могли вступить во взаимодействие друг с другом, *они должны войти в прямой контакт, столкнуться одна с другой*. Во-вторых, *далеко не каждое столкновение микрочастиц приводит к их взаимодействию*, протеканию реакции. Реакция, как правило, возможна, если энергия сталкивающихся микрочастиц выше некоторого определенного значения.

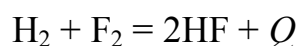
Понятно, что, чем больше число частиц реагентов в данной системе, тем большее их число может столкнуться в единицу времени и вступить во взаимодействие. Число частиц реагента отражает его количество, выраженное числом молей. С учетом этого понятно, почему скорость гомогенной реакции принято характеризовать через число молей реагента, вступившего в реакцию в единицу времени. Для того чтобы можно было сравнивать различные реакции между собой, число молей реагента, вступившего в реакцию в единицу времени, относят к объему системы. Объем системы в химической кинетике чаще всего выражают в кубических дециметрах (литрах).

Отношение количества вещества (числа молей) к объему, которое данное вещество занимает, называют молярной концентрацией. Молярную концентрацию обозначают как моль/л (или моль/дм<sup>3</sup>). Возможны также записи типа моль·л<sup>-1</sup> или моль·дм<sup>-3</sup>. Для

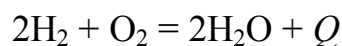
низких концентраций возможно также обозначение ммоль/л и аналогичные.

На скорость химических реакций влияют следующие факторы:

1. **Природа реагирующих веществ.** Так, реакция фтора и водорода протекает с взрывом просто при контакте этих газов между собой:

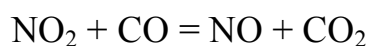


А реакция водорода с кислородом



при комнатной температуре протекает так медленно, что, по расчетам ученых, первые капли продукта реакции – воды – в реакционном сосуде появятся только через несколько миллионов лет.

2. **Молярная концентрация реагентов.** Чем выше молярная концентрация, тем выше скорость реакции. Если запись реакции отражает элементарный акт взаимодействия молекул (столкновение молекул, которое может привести к продукту реакции), то *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов*. Сказанное справедливо, например, для реакции двух газов:



Для нее зависимость скорости  $v$  от молярных концентраций реагентов имеет вид

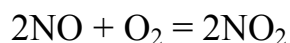
$$v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$

В этом выражении коэффициент пропорциональности  $k$  – константа скорости реакции (численное значение константы скорости отражает природу реагирующих веществ). Квадратные скобки указывают на то, что используют молярные концентрации соответствующих веществ.

Численное значение константы скорости  $k$  равно скорости реакции при таких условиях, при которых произведение молярных концентраций реагентов равно 1 (т.е. в приведенном примере

$[\text{NO}_2][\text{CO}] = 1$ . Размерность  $k$  чаще всего подбирают такой, чтобы значение скорости оказалось безразмерным (в данном случае размерность  $k$  л<sup>2</sup>моль<sup>-2</sup>).

*Число участвующих в элементарном акте молекул – это молекулярность данной реакции.* Известны моно- и бимолекулярные реакции. Ранее считали, что могут быть и тримолекулярные реакции (реакции, при протекании которых одновременно, т.е. за время порядка  $10^{-16}$ - $10^{-15}$  с, сталкиваются три молекулы), но исследования, выполненные во второй половине XX века, показали, что большинство таких реакций на самом деле протекает через последовательные столкновения двух молекул. Так, реакция



не тримолекулярная, как считали ранее, а протекает через две последовательные бимолекулярные стадии:



Поэтому запись зависимости скорости реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  от молярных концентраций реагентов как  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  ошибочна.

Сумма степеней в выражении для зависимости скорости реакции от концентрации – это *порядок реакции*. Если молекулярность реакции – всегда целое число, то порядок реакции может быть и целочисленным, и дробным. Дробность указывает на то, что реакция протекает через несколько стадий, причем скорости стадий соизмеримы между собой. Если же реакция протекает через несколько стадий, а скорость одной из них значительно меньше скоростей других стадий, то такую медленную стадию называют скоростью определяющей.

Кроме сложных реакций (реакций, протекающих через две или большее число последовательных стадий) типа реакции между NO и O<sub>2</sub>, известны и многочисленные так называемые *цепные реакции*, протекание которых связано с длинными цепочками



последовательных превращений. К числу цепных реакций относятся реакции водорода и метана с кислородом, водорода с хлором и многие другие. Для этих реакций зависимость скорости от концентрации реагентов имеет сложный характер.

Большой вклад в изучение кинетики цепных реакций внесли Лауреаты Нобелевской премии наш соотечественник Н.Н.Семенов и англичанин С.Н. Хиншелвуд.

**3. Температура.** Чем выше температура реагентов, тем с большими скоростями движутся реагирующие молекулы и тем чаще будут происходить их столкновения друг с другом. Поэтому с ростом температуры скорости подавляющего большинства реакций растут, и растут довольно быстро. Во второй половине XIX века голландский ученый Я.Х.Вант-Гофф сформулировал *правило, согласно которому при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции возрастает в 2-4 раза*. Число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ$ , иногда называют коэффициентом Вант-Гоффа. График, иллюстрирующий правило Вант-Гоффа, показан на рис. 15.

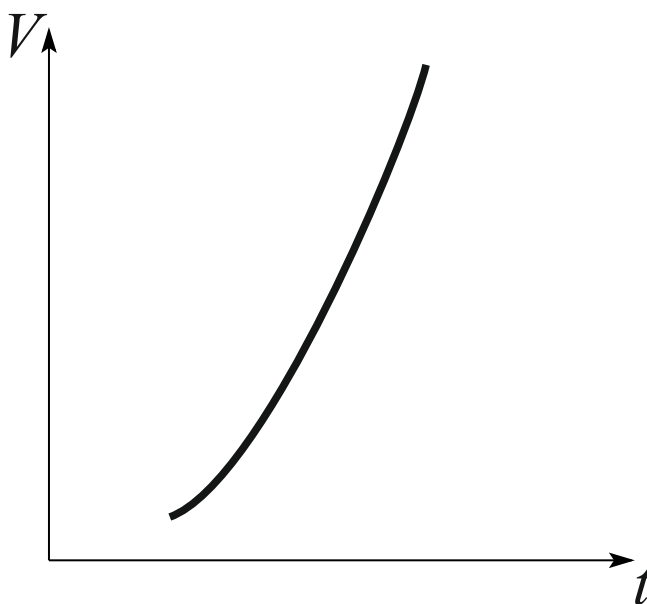


Рис. 15. Экспоненциальное изменение скорости реакции с ростом температуры по правилу Вант-Гоффа

Позднейшие исследования показали, что правило Вант-Гоффа выполняется в области температур, не более чем на 80-150°C выше температуры начала реакции. При более высокой температуре возрастание скорости с ростом температуры постепенно отклоняется от экспоненты и переходит в линейную. На рис. 15 показан типичный график зависимости скорости реакции от температуры – изменение с нагреванием скорости разложения аммиака на азот и водород (скорость реакции становится заметной при 230-250°C).

Причины сильной зависимости скоростей реакции от температуры приблизительно состоят в следующем. Средняя энергия молекул газа  $E$ , находящихся при температуре  $T$ , равна  $E = 3/2kT$ , где  $k$  – константа Больцмана. Энергия отдельных молекул при этом различается в широких пределах, причем распределение молекул по энергии передает уравнение Максвелла-Больцмана.

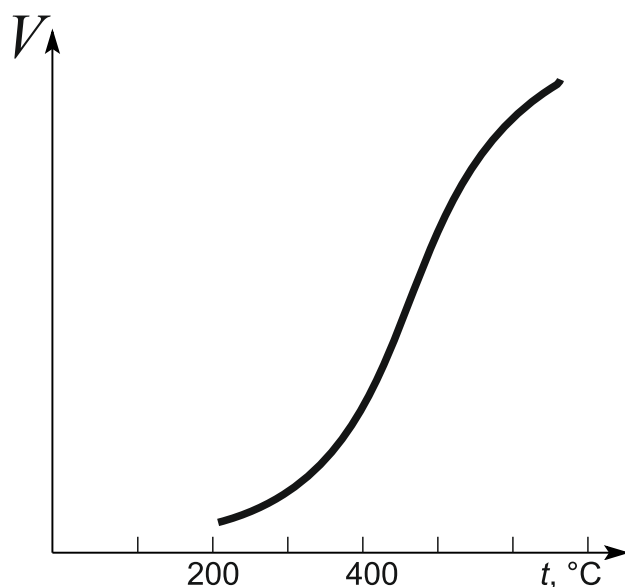


Рис.16. Изменение с ростом температуры скорости разложения аммиака на азот и водород

Полученная с использованием этого уравнения кривая (рис.16), отвечающая распределению частиц по энергии при температуре  $T_1$ , характеризуется максимумом, который находится вблизи средней

энергии молекул  $E$ . Незначительная доля молекул с энергией выше энергии активации в данном случае очень мала.

С ростом температуры доля во всей совокупности молекул тех из них, чья энергия выше энергии активации, быстро увеличивается (на рис. 16 кривая, отвечающая температуре  $T_2 > T_1$ ), поэтому и скорость реакции быстро увеличивается. Этому увеличению, которое наблюдается уже при незначительном повышении температуры, отвечает рост площади заштрихованной области под кривой, соответствующей температуре  $T_2$  (рис.17).

Существуют реакции, энергия активации которых близка к 0 (например, реакции нейтрализации). Скорости таких реакций, во-первых, довольно высоки и, во-вторых, не зависят от температуры.

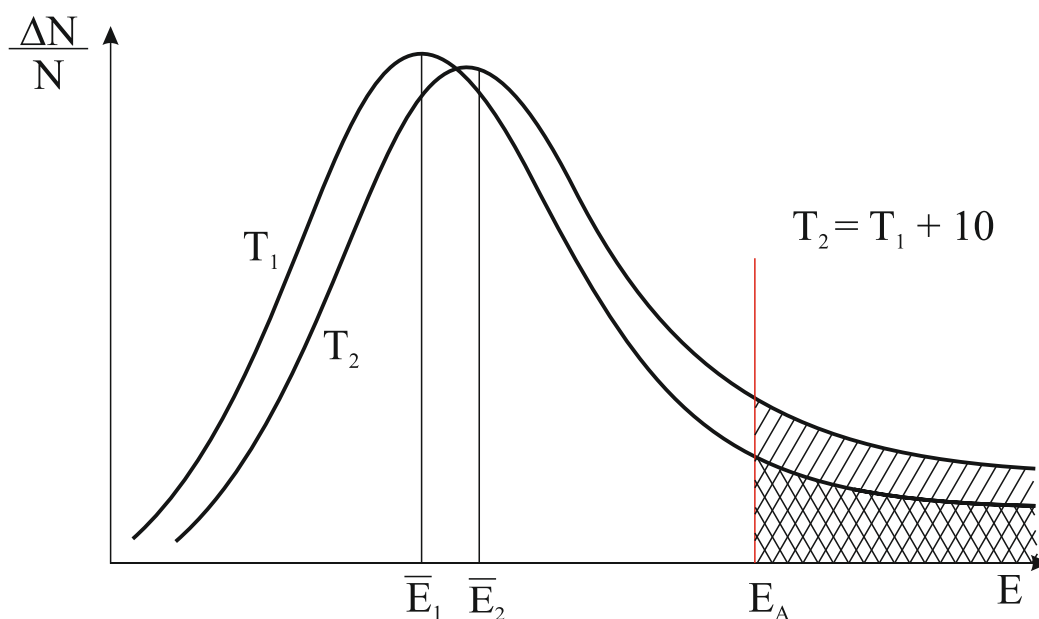


Рис.17. Кривые распределения молекул газа по энергии  $E$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ).

$\Delta N/N$  – доля молекул  $\Delta N$  с энергией  $E$  от всех молекул  $N$

Зависимость скорости реакции  $v$  от температуры  $T$  (К) передает уравнение Аррениуса (предложено С.Аррениусом в 1889 г.):

$$v = v_0 e^{-E_A/RT},$$

где  $e$  – число, приблизительно равное 2,712 (основание натуральных логарифмов),  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура;  $\nu_0$  – множитель, характеризующий общее число столкновений молекул реагентов в единицу времени; множитель  $e^{-E_A/RT}$  характеризует долю столкновений молекул, в результате которых может произойти реакция.

**4. Наличие катализатора.** Существует большое число реакций, скорость которых резко возрастает с введением в реакцию систему *небольших количеств специальных добавок – катализаторов*. После завершения реакции катализатор не входит в состав продуктов реакции и часто может быть использован многократно. Такие реакции называют каталитическими. Примеры каталитических реакций: разложение пероксида водорода  $H_2O_2$  на воду и кислород (катализатор этой реакции –  $MnO_2$ ), разложение хлората калия  $KClO_3$  на кислород и хлорид калия  $KCl$  (катализатор также  $MnO_2$ ) и др.

Смысл использования катализатора состоит в направлении реакции по пути с меньшей энергией активации. *Использование катализаторов или ускоряет реакцию* (как в случае разложения пероксида водорода), или *направляет ее по другому пути* (как в случае разложения хлората калия, который без катализатора разлагается на хлорид калия и перхлорат калия  $KClO_4$ ).

Если реакция протекает в гомогенной системе и введенный в систему катализатор не нарушает ее гомогенности, то такой катализ называют гомогенным. В других случаях речь идет о гетерогенном катализе. Примеры гетерогенного катализа были приведены выше. Пример гомогенного катализа – окисление оксида серы(IV) кислородом до оксида серы (VI) в присутствии оксида азота(IV).

*Скорость гетерогенных реакций в первую очередь зависит от площади раздела реагирующих фаз – чем сильнее измельчено вещество, тем выше скорость.* В общем случае скорость

гетерогенной реакции зависит от скорости подачи реагентов к границе раздела фаз и скорости отвода продукта реакции от этой границы. Так, на поверхности чистого алюминия, внесенного в атмосферу кислорода, мгновенно протекает реакция образования оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид алюминия – тугоплавкое нелетучее вещество, блокирующее доступ кислорода к поверхности алюминия. И реакция после формирования пленки оксида алюминия толщиной в несколько микрометров сразу же прекращается.

### Задание на дом

1. Учитывая правило Вант-Гоффа, рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на  $60^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа) равен 3.

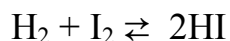
2. Каков график зависимости скорости реакции нейтрализации от температуры?

3. Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  зависимость скорости реакции от концентрации реагентов в газовой фазе передает уравнение  $\nu = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ . При  $508^\circ\text{C}$  значение  $k = 0,16 \text{ л}^2\text{моль}^{-2}$ . Исходные концентрации составили:  $[\text{H}_2] 0,06 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{I}_2] 0,04 \text{ моль/л}$ . Какова скорость реакции в исходный момент времени? Какой станет скорость реакции в момент, когда концентрация  $[\text{H}_2]$  составит  $0,05 \text{ моль/л}$  ?

**Тема 9. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье. Роль энергетического и энтропийного факторов при протекании химических реакций**

Химические реакции подразделяют на *обратимые и необратимые*. Необратимые реакции протекают только в одном направлении. Примеры необратимых реакций – реакции горения, реакции, приводящие к образованию очень мало растворимых веществ (например, сульфида ртути HgS) и др. Известны также и обратимые реакции, в которых продукты прямой реакции вступают между собой во взаимодействие, в результате которого могут образовываться исходные вещества. Так, пары иода и газ водород реагируют, образуя иодоводород HI. Но молекулы иодоводорода также могут реагировать друг с другом, и в результате вновь образуются исходные вещества.

Для обозначения обратимых реакций используют знак  $\rightleftharpoons$ . Он показывает, что данная реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Так, обратимость указанной выше реакции передают следующим образом:

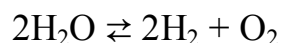


Протекание обратимой реакции в закрытой системе при постоянной температуре может привести к состоянию равновесия. Строго говоря, *равновесие – это такое состояние закрытых систем, находящихся при постоянной температуре, при котором макроскопические свойства каждой части системы не изменяются с течением времени, как бы долго ни велось наблюдение за системой.*

Макроскопические свойства – это свойства, обусловленные действием сразу большого числа атомов, молекул, ионов (вязкость, цвет, плотность и др.). Микросвойства – это свойства отдельных

атомов, молекул, ионов (скорость и направление движения, частота колебаний). При равновесии микросвойства отдельных частиц могут сильно отличаться друг от друга.

*Доказательство достижения равновесия – это достижение одного и того же конечного состояния при разных исходных состояниях.* Например, пусть обратимую реакцию



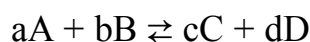
изучают при 2000°C. Первое исходное состояние в этой системе: содержание паров воды 1 моль, водорода и кислорода нет. Через некоторое время оказалось, что содержание паров воды 0,994 моль, водорода – 0,006 моль, кислорода 0,003 моль (конечное состояние в первом случае).

Второе исходное состояние: в той же системе паров воды нет, водорода 1 моль, кислорода 0,5 моль. Спустя какое-то время оказалось, что в системе содержится 0,994 моль паров воды, 0,006 моль водорода и 0,003 моль кислорода. Видно, что при двух разных исходных состояниях система пришла к одному и тому же конечному состоянию. Это совпадение означает, что в системе установилось равновесие.

Авторы некоторых пособий по химии считают, что состояние равновесия наступает, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, т.е.  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ . Строго говоря, это не совсем точно.

*Если система находится в состоянии равновесия, то при любом воздействии на эту систему, вызывающем нарушение достигнутого равновесия (изменение температуры, концентрации или давления) система переходит в такое новое состояние, при котором эффект внешнего воздействия ослабевает.* Этот принцип сформулировал в 1875 г. французский физико-химик А.Л. Ле Шателье и теоретически обосновал несколькими годами позднее немецкий ученый Ф.Браун.

Химическое равновесие при данной температуре  $T$  характеризуют константой равновесия  $K$ . Для реакции, записанной как

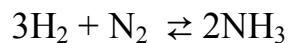
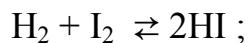


константа равновесия при температуре  $T$  равна:

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

*В выражении для константы равновесия  $K$  в числителе указывают молярные концентрации веществ – продуктов реакции, а в знаменателе – молярные концентрации исходных веществ.* Каждую молярную концентрацию в выражении для константы равновесия приводят в той степени, какая отвечает коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции.

Сместить равновесие можно: а) при постоянной температуре (значение константы равновесия  $K$  при этом остается неизменным) и б) при изменяющейся температуре (значение  $K$  изменяется с изменением температуры). Если реакция протекает с участием газов, то сместить равновесие можно, изменяя давление. Рассмотрим в качестве примера две обратимые реакции:



Выражения для констант равновесия  $K$  этих реакций при исходных состояниях, отвечающих, например, давлению 0,1 МПа, имеют вид

$$K_1 = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$K_2 = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

Если в каждой из этих двух систем давление мгновенно увеличить, например, в 2 раза, то в этих выражениях все



концентрации мгновенно тоже вырастут в 2 раза, и выражения будут иметь вид:

$$\frac{[2HI]^2}{[2H_2][2I_2]} = \frac{4[HI]^2}{2[H_2]2[I_2]} = K_1; \quad \frac{[2NH_3]^2}{[2H_2]^3[2N_2]} = \frac{4[NH_3]^2}{8[H_2]^3 2[N_2]} = \frac{[NH_3]^2}{4[H_2]^3[N_2]} \neq K_2$$

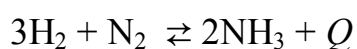
Видно, что значение первого выражения сохранилось равным  $K_1$ ; из этого факта следует, что равновесие не сместилось. Во втором случае выражение стало в 4 раза меньше  $K_2$ . Однако значение константы равновесия должно остаться постоянным, поэтому числитель в этом случае должен вырасти (молярная концентрация аммиака должна дополнительно увеличиться), а знаменатель – уменьшиться (молярные концентрации азота и водорода должны уменьшиться). Следовательно, равновесие реакции синтеза аммиака сместится вправо, в сторону образования аммиака.

Отметим, что протекание этой реакции сопровождается уменьшением числа молекул в системе, а при протекании реакции образования иодоводорода число молекул сохраняется, и смещения равновесия нет. В результате внешнее воздействие на систему, где происходит синтез аммиака (первоначальное увеличение давления), снизится, что и отражает принцип Ле Шателье. Равновесие, следовательно, в этом случае смещается вправо, в сторону уменьшения давления. А в случае образования иодоводорода, когда изменения числа молекул при протекании реакции нет, повышение давления к смещению равновесия не приведет.

Таким образом, *если протекание обратимой реакции слева направо сопровождается уменьшением числа молекул, то повышение давления в системе приводит к смещению равновесия вправо. В противном случае, при увеличении числа молекул в результате*

протекания прямой реакции, повышение давления в системе приводит к смещению равновесия влево. Если изменения числа молекул при протекании реакции нет, то изменение давления не будет влиять на состояние равновесия.

*Если протекание прямой реакции сопровождается выделением теплоты (реакция экзотермическая), то повышение температуры приведет к смещению равновесия влево (в сторону образования исходных веществ).* Так, равновесие обратимой реакции синтеза аммиака



при повышении температуры сместится влево, и равновесная концентрация аммиака в системе уменьшится. Протекание обратной реакции разложения аммиака связано с поглощением теплоты. Поэтому повышение температуры приведет к усилению разложения аммиака на азот и водород, и эффект внешнего воздействия (дополнительное подведение теплоты) при таком смещении снизится.

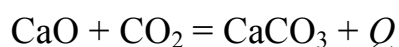
Введение в систему катализатора не вызывает смещения равновесия, так как катализатор ускоряет в равной степени прямую и обратную реакции. Катализатор способствует более быстрому достижению равновесия в системе.

Чем обеспечивается самопроизвольное протекание реакций? Очевидно, прежде всего оно обусловлено выделением энергии в окружающую среду и *понижением суммарной внутренней энергии системы*, что наблюдается для экзотермических реакций. Это – энергетический (энтальпийный) фактор, обуславливающий протекание реакции. Но с чем же тогда связана возможность протекания эндотермических процессов? Например, в большинстве случаев растворение веществ в воде – эндотермический процесс. В этом случае самопроизвольное протекание процесса связано с действием другого фактора, который называют энтропийным.

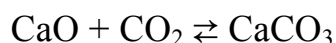
*Энтропия* (общепринятое обозначение  $S$ ) – это мера хаотичности распределения частиц (атомов, молекул, ионов) в пространстве. Чем более хаотично распределены указанные частицы в системе, тем выше энтропия системы (общепринятое обозначение изменения энтропии  $\Delta S$ ; по ряду соображений влияние энтропийного фактора характеризуют через произведение  $T\Delta S$ , где  $T$  – температура, К). Больше всего энтропия (хаотичность расположения частиц в пространстве) у газов, меньше всего – у совершенных кристаллов при температуре, близкой к 0 К.

В природе процессы самопроизвольно обычно протекают в том направлении, в каком энтропия системы возрастает.

*Для того чтобы реакция была обратимой, необходимо, чтобы действие энтальпийного (энергетического) и энтропийного фактора было разнонаправлено.* Так, при взаимодействии углекислого газа и оксида кальция теплота выделяется:



а энтропийный фактор при протекании этой реакции действует в обратном направлении: при образовании  $\text{CaCO}_3$  из  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  теплота выделяется, но упорядоченность в расположении атомов С, О и Са в пространстве возрастает и энтропия уменьшается. Следовательно, реакция



может быть обратимой, что и наблюдается на практике при нагревании (при температуре 1000-1500°С эта реакция обратима).

Заметим, что для этой реакции выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}][\text{CO}_2]} \text{ ,}$$

причем при фиксированной температуре  $[\text{CaCO}_3] = \text{const}$  и также  $[\text{CaO}] = \text{const}$ , так что

$$K = \frac{1}{[CO_2]} = [CO_2]^{-1} \text{ и } K = (p_{CO_2})^{-1},$$

причем  $p_{CO_2}$  – парциальное равновесное давление  $CO_2$  в системе.

Если оба фактора – и энтальпийный, и энтропийный, действуют в одном направлении (энергия выделяется в окружающую среду, а энтропия возрастает), то реакция будет принадлежать к числу необратимых. В этом случае считают, что оба фактора действуют в одном направлении. Так, при горении пропана  $C_3H_8$  теплота выделяется (энергосодержание системы – энтальпия – уменьшается), а энтропия возрастает – в молекулах пропана атомы С и Н находятся в сравнительно упорядоченном состоянии, а в находящихся в газе молекулах воды и углекислого газа – в менее упорядоченном состоянии:



Данная реакция принадлежит к числу необратимых – из углекислого газа и паров воды синтезировать пропан нельзя.

### Задание на дом

1. Учитывая известную из бытовой практики зависимость растворимости кислорода в воде от температуры, укажите знак теплового эффекта, отвечающий растворению в воде кислорода.

2. В каком направлении сместится равновесие, если из равновесной системы  $2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$  удалять часть аммиака (например, поглощая его активированным углем)?

3. Тепловой эффект растворения хлора в воде отрицательный:



Какими путями можно сместить равновесие этой обратимой реакции вправо?

4. Тепловой эффект растворения нитрата калия  $\text{KNO}_3$  в воде отрицательный. Как изменяется растворимость нитрата калия в воде с ростом температуры?

5. В закрытой системе протекает реакция  $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{C}$ . В начальный момент в систему ввели 12 моль А. При достижении равновесия в системе обнаружено 6 моль С. Каково значение константы равновесия?

6. В закрытой системе протекает реакция  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B} + 2\text{C}$ . В начальный момент в систему ввели 10 моль А. При достижении равновесия в системе обнаружено 4 моль С. Каково значение константы равновесия?

## Тема 10. Растворы и растворимость

*Раствором называют жидкую или твердую гомогенную систему, состоящую из двух или большего числа исходных веществ (компонентов), относительное содержание которых в системе может изменяться в широких пределах.* Растворы обычно устойчивы во времени. Образование растворов, как и химических соединений, обычно сопровождается тепловыми эффектами. Главное отличие растворов от химических соединений – переменный состав растворов и постоянный – химических соединений..

В растворе условно выделяют *растворенное вещество* и *растворитель*. Растворитель может быть жидким или твердым, растворенное вещество – газообразным, жидким или твердым. Растворитель – это вещество, которое при данных условиях существует в том же агрегатном состоянии, что и образовавшийся раствор. Так, если 700 мл водорода растворить в 1 см<sup>3</sup> металла палладия, то растворителем будет палладий, так как при обычных условиях и он, и образующийся раствор – твердые вещества.

Если оба вещества, образующие раствор, находятся в одном и том же агрегатном состоянии, то растворителем считают то из них, которого больше. Так, если 50 г ацетона растворить в 70 г спирта, то спирт рассматривают как растворитель, а ацетон – как растворенное вещество. Однако, если одно из веществ, образующих раствор – вода, то воду считают растворителем вне зависимости от того, каково ее относительное содержание в растворе. Например, известны 96%-й раствор спирта в воде, 98%-й раствор серной кислоты и т.д.

Рассмотрим растворение какого-либо твердого вещества А в жидкости (в школьном курсе обычно речь идет о водных растворах). Скорость растворения  $v_A$  пропорциональна скорости удаления частиц с единицы поверхности  $k_I$  и общей поверхности кристаллов  $S$ :

$$v_A = k_I S.$$

Скорость обратного процесса – перехода вещества из раствора в кристаллы (скорость осаждения  $v_{OC}$ ) пропорциональна числу частиц растворенного вещества А в единице объема раствора (молярной концентрации  $[A]$  в растворе), площади поверхности кристаллов  $S$  и скорости выделения А на единичной поверхности кристаллов  $k_2$ :

$$v_{OC} = k_2 S [A]$$

Если при данной температуре устанавливается равновесие, то скорости растворения и осаждения сравниваются, и

$$v_A = k_1 S = k_2 S [A] = v_{OC}$$

или  $k_1 = k_2 [A]$ , т.е.

$$K = k_1 / k_2 = [A] = \text{const}$$

Таким образом, при равновесии концентрация вещества в среде определенного растворителя при выбранной температуре  $[A]$  постоянна.

*Равновесное содержание растворенного вещества в растворе при данной температуре принято указывать в расчете на 100 г растворителя (например, 100 г воды). Такое равновесное содержание называют растворимостью вещества. Изменение растворимости с температурой передает так называемая кривая растворимости. Количественная мера растворимости – это концентрация насыщенного раствора или масса растворенного вещества, приходящаяся на 100 г растворителя.*

Если содержание вещества в растворе отвечает установлению при данной температуре равновесия между твердой фазой и раствором, то такой раствор называют *насыщенным*. Если содержание вещества ниже равновесного значения, то раствор называют *ненасыщенным*.

Обычно с увеличением температуры растворимость вещества в воде растет. В соответствии с принципом Ле Шателье это означает, что в таких случаях растворение – это эндотермический процесс

(встречаются и случаи образования водных растворов, когда теплота при растворении выделяется).

Результирующий тепловой эффект при растворении обусловлен действием двух факторов. Первый фактор – это затраты энергии на разрушение кристаллической структуры при переходе вещества из твердой фазы в раствор. Вторым фактором – это выделение теплоты при взаимодействии перешедших в раствор частиц с растворителем (в случае воды – это энергия присоединения молекул воды к перешедшей в раствор частице, энергия ее гидратации). Нужно также учесть, что при растворении возрастает хаотичность расположения микрочастиц системы в пространстве (растет энтропия), и это благоприятствует самопроизвольному течению растворения. Результирующий тепловой эффект растворения (теплота растворения) обусловлен действием этих двух факторов.

В общем случае взаимодействие содержащихся в растворе микрочастиц растворенного вещества с растворителем называют *сольватацией*. Если растворитель – вода, то такое взаимодействие называют *гидратацией*.

Из сказанного об отрицательном тепловом эффекте растворения в воде большинства веществ можно заключить, что на разрушение кристаллической структуры при растворении в воде чаще всего расходуется больше энергии, чем выделяется при гидратации растворенных частиц.

В случае растворения газов в воде энергия на разрушение кристаллической решетки не затрачивается, а энергия гидратации молекул газа выделяется. Поэтому растворение газов в воде чаще всего сопровождается положительным тепловым эффектом, и растворимость газов в воде с ростом температуры падает.

Чаще всего с ростом температуры растворимость вещества в воде увеличивается. Предположим, что раствор, насыщенный при



какой-либо повышенной температуре, осторожно (не перемешивая, не встряхивая) охлаждают. Часто в таких случаях выделения твердой фазы при достижении более низкой температуры не наблюдается, и содержание вещества в растворе оказывается выше того, которое соответствует насыщенному раствору. Такие растворы называют *пересыщенными*. В отличие от ненасыщенных и насыщенных растворов пересыщенные растворы метастабильны – хотя часто их можно хранить очень долго, рано или поздно из них происходит выделение «избыточного» растворенного вещества. Выделение из них избыточного вещества наблюдается, например, при внесении в такой раствор затравки – небольшого кристаллика растворенного вещества, или при трении стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится пересыщенный раствор.

Растворы часто подразделяют на *разбавленные* и *концентрированные*. Четкой границы между ними нет. Обычно разбавленными называют такие растворы, в которых содержание растворенного вещества мало (менее 1 г на 100 г раствора). Поведение растворенных частиц в разбавленном растворе не зависит от присутствия в растворе других частиц этого или какого-либо другого растворенного вещества.

Если введение дополнительной порции растворяемого вещества в раствор приводит к изменению поведения микрочастиц в растворе (изменению их гидратации), то такой раствор относят к числу концентрированных. Концентрированными могут быть и насыщенные, и ненасыщенные растворы.

Чаще всего содержание растворенного вещества в растворе выражают через массовую (мольную) долю или через молярную концентрацию. *Массовая доля растворенного вещества  $w$*  (дубль вэ) равна

$$w = \frac{m_{p.в.}}{m_{p=ра}} = \frac{m_{p.в.}}{m_{p.в.} + m_{p=рителя}}$$

Где  $m_{p.в.}$  – масса растворенного вещества,  $m_{p=ра}$  – масса раствора,  $m_{p=ритель}$  – масса растворителя. Массовую долю растворенного вещества выражают или в долях единицы, или в процентах.

Молярная концентрация, как уже было сообщено в разделе 7, – это отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора, выраженному в кубических дециметрах или в литрах.

Кроме массовой доли и молярной концентрации, существуют многие другие способы выражения содержания в растворе растворенного вещества. К их числу принадлежат: а) титр раствора – масса растворенного вещества (в миллиграммах и т.п. единицах) в 1 мл раствора, б) нормальность раствора (число молей вещества, деленное на число эквивалентности данного соединения в 1 л раствора. Например, для серной кислоты, для которой число эквивалентности равно 2, однонормальный раствор – это раствор, содержащий  $98:2 = 49$  г  $H_2SO_4$  в 1 л раствора; в) моляльность раствора (число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя) и др.

### Задание на дом

1. Сколько граммов хлорида натрия надо внести в 100 г воды, чтобы приготовить 10%-й раствор?
2. Сколько литров (н.у.) газа хлороводорода надо дополнительно растворить в 200 мл 20%-й соляной кислоты (плотность  $1,1 \text{ г/см}^3$ ), чтобы получить 30%-ю соляную кислоту?
3. Сколько миллилитров воды и 25%-го раствора серной кислоты надо взять для приготовления 1 кг 12%-го раствора серной кислоты?

4. Как экспериментально различить ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы?

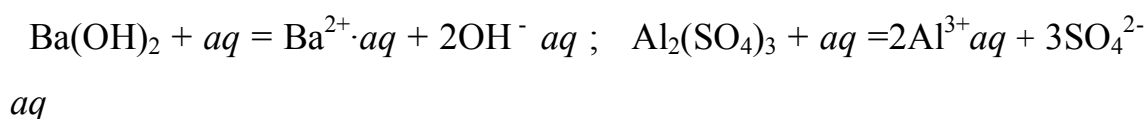
5. 500 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворили в 10 л воды. Какова массовая доля хлорида бария в полученном растворе?

6. Укажите все факторы, позволяющие повысить скорость растворения сахара в воде.

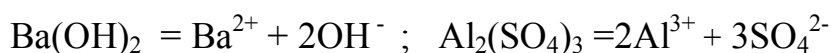
## Тема 11. Водные растворы электролитов. Степень диссоциации.

### Реакции между растворами электролитов – реакции между ионами. Ступенчатая диссоциация слабых и средних по силе кислот.

При растворении в воде соединений с ионным типом связи – а это все щелочи и почти все соли – в растворе оказываются соответствующие ионы – катионы и анионы. Эти ионы гидратированы, каждый из них окружен 20-25 молекулами воды (маленькими биполярными частицами – диполями). Существование щелочей и солей в растворах в виде гидратированных ионов передают следующие записи:



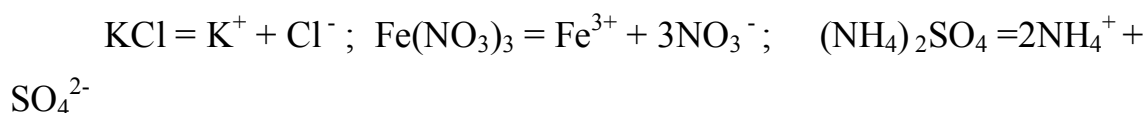
В этих записях  $aq$  – условное обозначение молекул воды, участвующих в растворении и гидратации ионов. Обычно в записях это обозначение опускают:



*Химические соединения, которые в водном растворе или расплаве существуют в виде катионов или анионов, называют электролитами.* Наличие ионов обуславливает способность растворов и расплавов проводить электрический ток.

Если в растворе растворенное вещество существует только в виде ионов, то такое вещество относят к числу *сильных электролитов*.

Записи, отражающие существование в растворе сильных электролитов в виде ионов, имеют вид:



Иногда в отечественной литературе такие записи называют «уравнениями электролитической диссоциации». Такое название возникло около 100 лет назад, когда считалось, что все вещества

имеют молекулярное строение и молекулы в водном растворе распадаются (диссоциируют) на ионы. На самом же деле распада на ионы нейтральных молекул нет, так как в случае сильных электролитов в кристаллической структуре нет молекул, а существуют «готовые» ионы, которые при растворении в воде гидратируются. Именно поэтому бессмысленно записывать «ступенчатую диссоциацию» на ионы таких сильных электролитов, как  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.

К числу сильных электролитов принадлежат: щелочи, почти все соли (исключения:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ , фториды некоторых переходных элементов и некоторые другие) и многие кислоты, в которых атом водорода связан с кислотным остатком полярной ковалентной связью.

В число кислот – сильных электролитов, существующих в растворе только в виде ионов, входят следующие бескислородные кислоты: соляная  $\text{HCl}$ , бромоводородная  $\text{HBr}$ , иодоводородная  $\text{HI}$ , а также кислородсодержащие серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , хлорная  $\text{HClO}_4$ , азотная  $\text{HNO}_3$  и др.

Что происходит, например, с молекулой  $\text{HCl}$ , когда она попадает в водную среду? Эта молекула – небольшой по размерам диполь: на атоме  $\text{H}$  имеется небольшой положительный заряд; на атоме  $\text{O}$  – небольшой отрицательный (электроотрицательность кислорода заметно выше электроотрицательности водорода). Полярные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , окружившие биполярную молекулу  $\text{HCl}$ , совершают хаотичные тепловые движения. В результате (через ничтожно малый промежуток времени) наступает такой момент, когда молекула  $\text{HCl}$  разрывается на части, и в растворе оказываются гидратированные ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

Для определения того, относится ли кислородсодержащая кислота к числу сильных электролитов или нет, существует следующее правило. Формулу любой кислоты, содержащей кислород

кислоты можно записать как  $\text{Э}(\text{ОН})_m\text{O}_n$ . Сила кислородсодержащей кислоты зависит только от значения  $n$  и не зависит от  $m$ . Если  $n \geq 2$ , кислота – сильный электролит. К ним принадлежат кислоты: хлорная  $\text{HClO}_4$ , хлорноватая  $\text{HClO}_3$ , марганцевая  $\text{HMnO}_4$  и др.

Электролиты характеризуют по степени их диссоциации. *Степень диссоциации  $\alpha$  – это отношение числа молекул, существующих в растворе в виде гидратированных ионов, к общему числу молекул, которые существуют в растворенном веществе, или к числу формульных единиц в исходном веществе.* Для сильных электролитов  $\alpha = 0,8 - 1$ .

Устойчивые в растворах кислородсодержащие кислоты, для которых  $n = 1$ , относят к числу электролитов средней силы, значение степени диссоциации которых  $\alpha$  лежит в пределах 0,1- 0,7. К числу таких кислот относятся: ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , азотистая  $\text{HNO}_2$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.

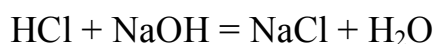
Если для кислородсодержащей кислоты  $n = 1$ , но кислота крайне неустойчива, как например, угольная  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , то ее относят к числу слабых электролитов.

При  $n = 0$  кислородсодержащая кислота относится к числу или неэлектролитов, или слабых электролитов. К таким кислотам принадлежат: хлорноватистая  $\text{HClO}$ , теллуровая  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и другие аналогичные. К числу очень слабых электролитов (очень слабых кислот) относятся также следующие бескислородные кислоты: сероводородная, плавиковая, синильная и некоторые другие.

Нужно отметить, что сила кислоты и ее ядовитость никак не связаны между собой. Так, сильная соляная кислота входит в состав желудочного сока человека, а очень слабая синильная кислота – сильнейший яд.

Если в растворе протекает реакция между сильными электролитами, например, между соляной кислотой и гидроксидом

натрия, которые в водных растворах существуют только в виде ионов, то очевидно, что фактически здесь происходит взаимодействие между ионами. Так, если для этой реакции



указать ионы, которые существуют в растворе, то можно записать следующее уравнение:



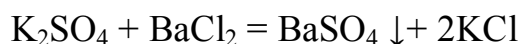
Такое уравнение называют *полным ионным уравнением* (или ионно-молекулярным уравнением). В таких уравнениях формулы веществ—неэлектролитов или слабых электролитов, а также веществ малорастворимых или газообразных, записывают в молекулярном виде.

Если из правой и левой частей приведенного полного ионного уравнения исключить одинаковые ионы, то получится запись:



Такую запись называют *кратким ионным* (ионно-молекулярным) *уравнением*. В данном случае эта запись будет одинаковой для всех реакций нейтрализации сильных кислот щелочами. Она показывает, что суть такой реакции – объединение ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в очень мало диссоциирующие на ионы молекулы воды.

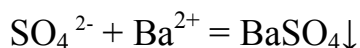
Примером обменной реакции с участием двух растворимых солей, может служить реакция



Запись полного ионного уравнения для нее имеет вид:



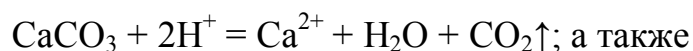
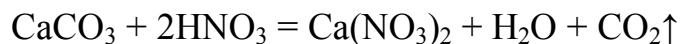
Краткое ионное уравнение в данном случае следующее:



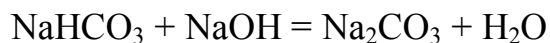
Оно показывает, что реакция протекает за счет связывания ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в малорастворимое соединение  $\text{BaSO}_4$ . Таким образом, при

появлении в водном растворе ионов  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  наблюдается образование плохо растворимого белого осадка  $BaSO_4$ , вне зависимости от того, какую именно растворимую соль бария использовали и какой именно растворимый сульфат был взят (например, образование осадка  $BaSO_4$  происходит при смешивании водных растворов как  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$ , так и  $Ba(NO_3)_2$  и  $K_2SO_4$ ).

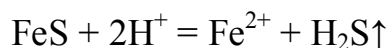
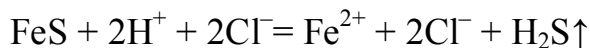
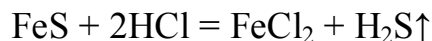
*Реакции в водной среде с участием ионов протекают слева направо в направлении наиболее полного связывания ионов за счет образования плохо растворимого соединения (как в приведенном выше примере), за счет выделения газа:*



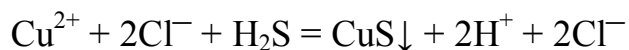
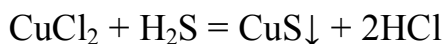
*или образования плохо диссоциирующего на ионы соединения типа  $H_2O$ :*



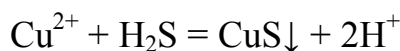
Сероводород мало диссоциирует на ионы, и поэтому с соляной кислотой реагирует такое малорастворимое соединение, как сульфид железа(II)  $FeS$ :



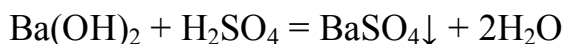
Но в случае другого сульфида – сульфида меди(II)  $CuS$ , растворимость в воде которого значительно ниже, чем  $FeS$ , реакция с участием с  $H_2S$  протекает в направлении образования сульфида:







Могут быть и такие случаи, когда полное и краткое ионные уравнения совпадают, например:

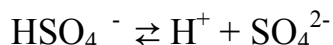


Для этой реакции полное и краткое ионные уравнения имеют вид:



Общий вывод: *реакции в растворах электролитов протекают в направлении наиболее полного связывания ионов.* Если связывания нет, то и реакция не идет.

*Ступенчатая диссоциация кислот.* Многоосновные кислоты, в отличие от солей – сильных электролитов, диссоциируют на ионы в растворе ступенчато. Так, если первый ион  $\text{H}^+$  от молекул серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водных растворах отщепляется практически полностью, то отщепление второго иона  $\text{H}^+$  – это обратимый процесс:



который можно характеризовать константой равновесия (в данном случае ее называют константой кислотной диссоциации  $K_{\text{д}2}$ ):

$$K_{\text{д}2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Рассмотрим ступенчатую диссоциацию такой кислоты, как ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . По первой ступени диссоциации



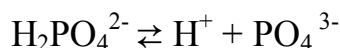
ортофосфорная кислота – электролит средней силы. Для этой ступени диссоциации значение  $K_{\text{д}1}$  равно

$$K_{\text{д}1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Для второй ступени диссоциации ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ) значение  $K_{\text{д}2}$  равно

$$K_{\text{д}2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Для третьей ступени диссоциации:



значение  $K_{\text{д}3}$  равно

$$K_{\text{д}3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Если записать уравнение полной диссоциации ортофосфорной кислоты



то для константы полной диссоциации справедливо

$$\beta = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Легко видеть, что  $\beta = K_{\text{д}1} K_{\text{д}2} K_{\text{д}3}$ . Если  $K_{\text{д}1} = 10^{-4}$ ,  $K_{\text{д}2} = 10^{-8}$ , а  $K_{\text{д}3} = 10^{-12}$ , то  $\beta = 10^{-24}$ .

### Задание на дом

1. Напишите полные и краткие ионные уравнения, отвечающие реакциям: а) между сульфитом натрия и соляной кислотой; б) между сероводородом и нитратом меди; в) между соляной кислотой и сульфидом железа(II).

2. Укажите, будет ли протекать в водной среде реакции между: а) нитратом серебра и бромидом натрия; б) нитратом серебра и фторидом калия; в) сероводородом и хлоридом ртути(II); г) сульфидом натрия и сульфатом меди; д) сульфидом натрия и

бромидом ртути(II). Там, где реакции протекают, напишите соответствующие уравнения.

3. Какая из констант, характеризующих диссоциацию на ионы сероводородной кислоты, имеет самое маленькое численное значение?

4. Объясните, почему при ступенчатой диссоциации каждая константа диссоциации, отвечающая определенной степени диссоциации, примерно в  $10^4$  раз меньше константы, отвечающей предыдущей стадии.

5. Укажите, при каких условиях возможно протекание в водной среде реакции между нитратом натрия и хлоридом калия. Обратите внимание – за счет ее проведения наши предки превращали гигроскопичный нитрат натрия в негигроскопичный нитрат калия – компонент черного пороха.

## Тема 12. Ионное произведение воды. Понятие о рН растворов.

### Расчет рН раствора кислоты и щелочи

Молекулы воды диссоциируют на ионы в очень небольшой степени:



Этому равновесию при каждой температуре отвечает определенное значение *константы равновесия*  $K$

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

Знаменатель правой части этого уравнения —  $[\text{H}_2\text{O}]$  (молярная концентрация чистой воды, т.е. число молей воды в 1 л воды) имеет постоянное значение ( $1000 : 18 = 55,6$ ). Следовательно, и произведение молярных концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующихся при диссоциации молекул воды,  $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = K\cdot[\text{H}_2\text{O}]$  при фиксированной температуре для любых (кислых, нейтральных и щелочных) водных растворов — величина постоянная. Это произведение называют ионным произведением воды (принятые обозначения ИП или  $K_w$ );  $K_w = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ ). Размерность ИП или  $K_w$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>, но ее обычно опускают.

Сказанное справедливо для относительно разбавленных водных растворов, т.е. для растворов, в которых концентрация кислоты или щелочи не выше 0,1 моль/л. Экспериментально найдено, что значение ИП воды при 22°C равно  $K_w = 10^{-14}$ . Диссоциация воды на ионы — эндотермический процесс, и с ростом температуры наблюдается увеличение значения  $K_w$ .

Из того, что  $K_w = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , следует, что в нейтральном растворе, когда  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , молярные концентрации ионов  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л.

Рассмотрим теперь случай, когда в воде находится соляная кислота  $\text{HCl}$  с молярной концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В этом растворе кислая среда. Концентрация ионов  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (соляная кислота — сильный электролит, и в растворе находится только в виде гидратированных ионов). При нахождении концентрации  $[\text{H}^+]$  дополнительным образованием ионов  $\text{H}^+$  за счет диссоциации молекул воды можно пренебречь, так как присутствие соляной кислоты подавляет диссоциацию молекул воды.

Если же взять водный раствор щелочи — гидроксида калия  $\text{KOH}$  с молярной концентрацией, равной, например,  $10^{-2}$  моль/л, то молярная концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в этом случае будет также равна  $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$  моль/л (сильный электролит  $\text{KOH}$  в растворе, как и  $\text{HCl}$ , существует только в виде ионов). Но и этот щелочной раствор можно охарактеризовать через концентрацию в нем ионов  $[\text{H}^+]$ . С учетом ИП воды концентрация в нем  $[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$  моль/л.

Таким образом, любой раствор — и кислый, и нейтральный, и щелочной можно охарактеризовать через молярную концентрацию ионов  $\text{H}^+$ . *В кислом растворе  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, в щелочном растворе  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л.*

Для того чтобы при характеристике среды любых растворов через концентрацию ионов  $\text{H}^+$  не использовать выражения с отрицательными степенями (при широком применении это не очень удобно), решили указывать не само значение молярной концентрации ионов  $\text{H}^+$ , а десятичный логарифм этого значения, взятый с обратным знаком. Эту характеристику среды водного раствора обозначают как  $\text{pH}$  (пэ аш). Для нейтрального раствора значение  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-7}] = 7$ . Для кислых растворов значение  $\text{pH}$  меньше 7, а для щелочных растворов — больше 7. Так, в случае раствора  $10^{-3}$  моль/л  $\text{HCl}$   $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-3}] = 3$ , а в случае раствора  $10^{-2}$  моль/л  $\text{KOH}$ , для которого  $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ ,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-12}] = 12$ .

Довольно часто вместо использования термина «рН раствора» используют термин «водородный показатель». Он подчеркивает, что любой раствор – и кислый, и нейтральный, и щелочной может быть охарактеризован через концентрацию ионов  $H^+$ .

Так как значение  $K_w$  с ростом температуры возрастает (при нагревании увеличивается диссоциация молекул  $H_2O$  на ионы), то и значение рН нейтрального водного раствора с ростом температуры изменяется (оно уменьшается, так как сама концентрация ионов  $H^+$  при этом растет).

Значения рН широко используют в химии, биохимии, геохимии, медицине, при разработке различных косметических препаратов и т.д. Так, рН желудочного сока человека 2-4, рН крови около 8 и т.д.

Для определения рН растворов используют индикаторную бумагу. В центральную часть небольшой полоски такой бумаги помещают каплю испытуемого раствора и сравнивают окраску этой части бумаги с цветовой шкалой, по которой и находят значение рН раствора. В лабораториях для точного определения рН применяют и специальные электронные приборы – рН-метры. В школьной практике для определения характера среды в растворе используют растворы особых веществ – индикаторов. Наиболее популярны в школьном кабинете химии растворы лакмуса, метилоранжа и фенолфталеина. Лакмус – это вещество растительного происхождения, содержащее несколько органических соединений. В кислой среде раствор лакмуса красный, в щелочной – синий, в нейтральной – фиолетовый. Окраска лакмуса к изменению среды мало чувствительна, поэтому лакмус используют только в школьной практике. В щелочной среде (при рН, немногим выше 7) раствор фенолфталеина красный, в нейтральной или кислой – бесцветный. Раствор метилоранжа в кислой среде – красный, в щелочной – оранжевый. На практике также часто используют полоски, содержащие так называемый универсальный

индикатор. Если эту полоску смочить каплей исследуемого раствора и затем сравнить возникшую окраску полоски с шкалой зависимости цвета плоски от рН, то в интервале рН 1-13 его значение можно определить с погрешностью примерно в 1 единицу рН.

Понятие рН можно использовать для растворов, в которых концентрация ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  меньше примерно 0,1 моль/л. Для растворов с более высокими значениями молярных концентраций этих ионов значение  $K_w$  не остается постоянно равным  $10^{-14}$ , и характеризовать такие растворы через рН нельзя. Такие растворы характеризуют через молярную концентрацию соответствующей кислоты или щелочи. Нужно отметить, что встречающиеся иногда в учебных пособиях вопросы и ответы к ним типа: «Каково значение рН 1 моль/л раствора  $\text{HCl}$ ? (рекомендуемый как правильный ответ рН = 0)» или «Каково значение рН 5 моль/л раствора серной кислоты? (рекомендуемый как правильный ответ рН = -1)» некорректны. Понятие рН применимо только к водным разбавленным растворам. Для характеристики кислотности (щелочности) концентрированных растворов следует использовать понятие «молярная концентрация ионов  $\text{H}^+$ ».

### Задание на дом

1. Какая кислота сильнее (в случае многоосновных кислот – при диссоциации по первой ступени: а)  $\text{HMnO}_4$  или  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ; б)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; в)  $\text{HOC1}$  или  $\text{HClO}_2$ ; г)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ?

2. Найдено, что в 0,25 моль/л растворе одноосновной органической бензойной кислоты значение  $[\text{H}^+] = 7,2 \cdot 10^{-10}$ . Каково значение константы диссоциации  $K_d$  этой кислоты?

3. Значение  $K_d$  синильной кислоты  $\text{HCN}$   $7,2 \cdot 10^{-10}$ . Каково значение рН этого раствора, полученного растворением 0,1 моль синильной кислоты в 0,5 л воды?

4. Каково значение pH растворов, приготовленных смешиванием а) 50 мл 0,2 моль/л раствора HCl и 49 мл 0,2 моль/л раствора KOH; б) 50 мл 0,2 моль/л раствора HCl и 49,9 мл 0,2 моль/л раствора KOH; в) 120 мл 0,3 моль/л раствора серной кислоты и 350 мл 0,3 моль/л раствора KOH?

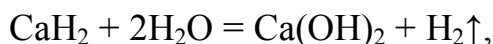
5. Определите, какие вещества и в каком количестве содержатся в растворе, полученном смешиванием: а) 0,4 моль серной кислоты и 0,4 моль NaOH, б) 0,2 моль серной кислоты и 0,4 моль NaOH, в) 0,3 моль серной кислоты и 0,4 моль NaOH, г) 0,2 моль серной кислоты и 0,6 моль NaOH, д) 0,5 моль серной кислоты и 0,4 моль NaOH.

6. Через 100 мл 10%-го раствора (плотность раствора 1,08 г/мл) пропущено 2,24 л (н.у.) SO<sub>2</sub>. Каков состав и массовая доля веществ в полученном растворе?



**Тема 13. Гидролиз солей. Запись кратких и полных уравнений гидролиза. Протекание гидролиза «до конца». Особенности гидролиза некоторых солей.**

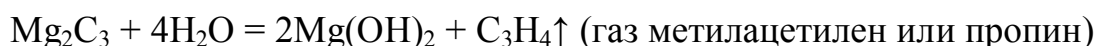
В общем случае *гидролиз* — это обменная реакция между химическим соединением и водой, приводящая к разложению водой исходного вещества. Так, при необратимом гидролизе гидридов активных металлов образуется *основание* и выделяется водород  $H_2$ :



а при необратимом гидролизе нитридов активных металлов выделяется аммиак  $NH_3$ :



При необратимом гидролизе карбидов активных металлов можно получить углеводород и соответствующее основание, например:

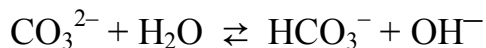


Особый интерес представляет обратимый гидролиз солей — *взаимодействие в водных растворах катионов и (или) анионов солей с молекулами воды, при котором к катиону, оказавшемуся в растворе, присоединяется группа  $OH^-$ , а к аниону — ион  $H^+$  молекулы воды*. В результате гидролиза в растворе появляются ионы  $H^+$  или  $OH^-$  и среда раствора становится соответственно кислой или щелочной.

Гидролизу подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, сильным основанием и слабой кислотой или слабым основанием и слабой кислотой. Пусть, например, имеется раствор карбоната натрия  $Na_2CO_3$  — соли, образованной сильным (т.е. нацело диссоциированным на ионы в растворе) основанием  $NaOH$  и слабой угольной кислотой  $H_2CO_3$ . В растворе сильный электролит карбонат натрия существует практически только в диссоциированном на ионы виде:



Катионы  $\text{Na}^+$ , отвечающие сильному основанию  $\text{NaOH}$ , с молекулами воды не реагируют. В отличие от них, анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , отвечающие слабой угольной кислоте, с молекулами воды реагируют, гидролизуются:

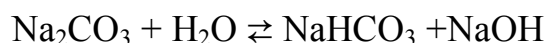


В результате этой обратимой реакции гидролиза в первоначально нейтральной воде появляются в заметной концентрации ионы  $\text{OH}^-$ , и среда становится щелочной.

Следует подчеркнуть, что в данном случае, как и вообще это бывает обычно, реакция гидролиза обратима, причем гидролизу в каждый момент подвержена только небольшая часть (10–20%) из всех ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ , оказавшихся в растворе. При этом в один момент гидролизуются одни ионы, в другой момент — другие ионы, но в каждый момент гидролизу подвергается указанная выше доля всех ионов данного типа.

Гидролиз соли обычно протекает практически только по первой ступени. По второй ступени гидролиз протекает в очень небольшой степени. Так, в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не наблюдается дальнейшего взаимодействия образовавшихся на первой ступени гидрокарбонатных ионов  $\text{HCO}_3^-$  с молекулами воды.

Можно записать уравнение обратимого гидролиза карбоната натрия и в следующем виде:



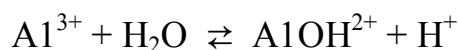
Эта запись показывает, что в результате гидролиза в растворе появляется гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ , что и обуславливает его щелочную среду.

Если взять раствор какой-либо соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например, раствор  $\text{AlCl}_3$ , то испытания раствора индикатором показывают, что среда этого раствора кислая. Объясняется это так. Хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$  —

сильный электролит и при растворении переходит в раствор в виде ионов:



Анионы сильной соляной кислоты — хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$  — гидролизу не подвергаются. Катионы же слабого основания  $\text{Al}^{3+}$  участвуют в реакции гидролиза:

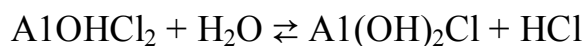
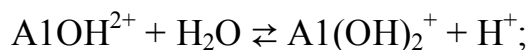


В результате в растворе появляются свободные катионы  $\text{H}^+$ , и среда раствора становится кислой. Ионному уравнению гидролиза в данном случае соответствует уравнение:

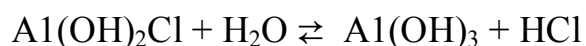
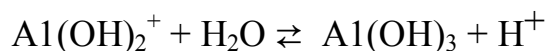


показывающее, что в растворе появляется сильная соляная кислота и его среда становится кислой.

*Гидролиз усиливается при нагревании и сильном разбавлении раствора.* Так, в случае раствора хлорида алюминия разбавление и нагревание раствора приводит к тому, что гидролиз начинает протекать по второй ступени:



и даже по третьей ступени:



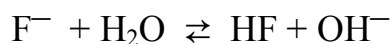
Как следует из приведенных выше примеров, гидролиз протекает необратимо и «до конца», т.е. до полного разложения соли водой, тогда, когда при таком гидролизе образуется нерастворимое в воде основание и (или) летучий газ:



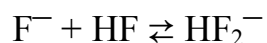
Рассмотрим особенности гидролиза некоторых солей. Пусть, например, речь идет о растворе фторида натрия NaF



Появившиеся в растворе фторид-ионы, как анионы слабой плавиковой кислоты HF, подвергаются гидролизу:



Из-за высокой электроотрицательности фтора и способности его атомов участвовать в образовании прочных водородных связей в растворе происходит взаимодействие ионов  $\text{F}^-$  и молекул HF:



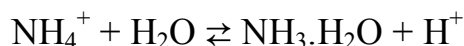
В результате уравнение гидролиза имеет вид:



Особенность гидролиза солей аммония – солей, образованных слабым основанием – аммиаком  $\text{NH}_3$  состоит в том, что освобождающийся при гидролизе аммиак оказывается в растворенном в воде виде. Так, при растворении в воде такой соли аммония, как  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (нитрат аммония или аммонийная селитра), в раствор переходят ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ :



Ионы  $\text{NO}_3^-$  – анионы сильной азотной кислоты – в водной среде гидролизу не подвергаются. Ионы аммония  $\text{NH}_4^+$  обратимо гидролизуются:



и в растворе появляются гидратированные молекулы аммиака.

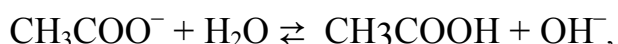
Иногда в учебных пособиях в таких случаях приводят формулу «гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ ». Однако доказано, что недиссоциированных молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  не существует: атом азота способен образовать 4 полярные ковалентные связи с атомами H,

пятой полярной ковалентной связи с группой ОН он образовать не может.

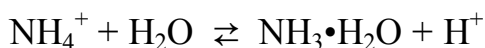
Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, то гидролизу подвергаются как катион, так и анион, и среда раствора оказывается близка к нейтральной. Так, в растворе ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  содержатся ацетат-ионы и ионы аммония:



Гидролизу подвергаются и ацетат-ионы:



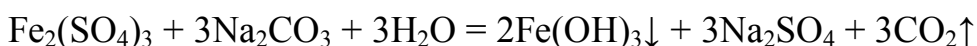
и ионы аммония:



Образующиеся при гидролизе ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  реагируют между собой с образованием воды, и в результате значение рН раствора оказывается близким к 7.

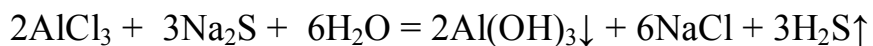
*Гидролиз усиливается при: а) повышении температуры и б) понижении массовой доли растворенного вещества в растворе.*

Гидролиз солей широко используют на практике, например, для получения осадков гидроксидов некоторых металлов. Так, для того, чтобы полностью осадить из раствора гидроксид железа(III), поступают следующим образом. К водному раствору какой-либо соли железа(III), например, сульфата  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , приливают раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Образующийся при обменной реакции карбонат железа(III) немедленно подвергается полному гидролизу и разлагается с выделением углекислого газа и выпадением гидроксида железа(III) в осадок:



Аналогичная реакция протекает при добавлении раствора соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к раствору какой-либо соли алюминия, например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . В случае солей алюминия вместо карбоната натрия к выпадению осадка

гидроксида алюминия приводит также добавление в раствор любого растворимого сульфида, например, сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ :



### **Задание на дом**

Укажите, подвергаются ли гидролизу следующие соли:  $\text{K}_2\text{S}$ ;  $\text{NaHS}$ ;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{NaF}$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{CrCl}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{CuSO}_4$ ;  $\text{MnCl}_2$ . Напишите в необходимых случаях ионные и молекулярные уравнения гидролиза.

## Тема 14. Растворы малорастворимых веществ. Понятие о ПР.

### Практическое использование ПР.

Часто все вещества по их растворимости в воде подразделяют на растворимые (или хорошо растворимые), мало растворимые и нерастворимые. Такая классификация полезна, когда, например, нужно выяснить возможность выпадения в осадок при проведении той или иной реакции определенной соли (или основания). Но знание особенностей поведения мало растворимых и нерастворимых веществ часто важно как для практики, так и для понимания протекающих в водной среде процессов.

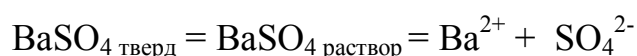
Нужно иметь в виду, что абсолютно нерастворимых в воде химических соединений нет. Все соединения в той или иной степени в воде растворимы. Так, при 20°C растворимость карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в 1 л воды составляет 14 мг/л, а растворимость сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  – 0,285 мг/л. Молярные концентрации здесь малы. Но даже в случае весьма мало растворимого в воде сульфата бария число ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в 1 л насыщенного раствора огромно (примерно по  $10^{17}$  каждого из них). Присутствие этих ионов в водной среде может существенно изменить свойства раствора (например, его электропроводность).

Следует обратить внимание на то, что перешедшее в раствор вещество с ионным типом связи содержится в растворе только в виде ионов (его степень диссоциации  $\alpha = 1$ ), и его следует рассматривать как сильный электролит. Такой вывод противоречит приводимому в некоторых учебниках и пособиях определению сильных электролитов, согласно которому сильные электролиты – это соединения, которые в растворе или расплаве проводят электрический ток. При этом критерием того, проводит раствор электрический ток или нет, служит свечение электрической лампочки, включенной последовательно в цепь с участием исследуемого раствора. Но очевидно, что такой

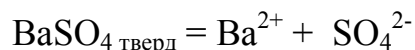
критерий разграничения соединений по силе их свойств как электролитов довольно груб.

Более точные измерения электропроводности растворов мало растворимых веществ с использованием современных физических приборов показывают, что электропроводность таких растворов значительно выше, чем чистой воды, и все растворенное вещество содержится в растворе только в виде ионов. Если использовать значение  $\alpha$  как критерий силы электролитов, то можно сделать вывод, что *для растворов таких плохо растворимых веществ с ионным типом связи, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$  и др., значение степени диссоциации  $\alpha = 1$  и все эти соединения – сильные электролиты.*

Примем, что после внесения в воду какого-либо плохо растворимого вещества, например,  $\text{BaSO}_4$  установилось равновесие и получен насыщенный раствор. В растворе устанавливаются равновесия



Если  $A = B = C$ , то и  $A = C$ , поэтому можно записать:



Это равновесие можно охарактеризовать константой равновесия:  $K_p$

$$K_p = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_{4\text{тв}}]}$$

При данной температуре плотность каждого вещества постоянна, поэтому значение  $[\text{BaSO}_{4\text{тв}}]$ , численное равно числу молей  $\text{BaSO}_4$  в  $1 \text{ дм}^3$  этого соединения, тоже постоянно. При  $20^\circ\text{C}$  плотность  $\text{BaSO}_4$  равна  $4,50 \text{ кг/дм}^3$  и масса  $1 \text{ дм}^3$  составляет  $4,50 \text{ кг}$  или  $4500 \text{ г}$ . Молярная масса  $\text{BaSO}_4$  равна  $233 \text{ г/моль}$ , так что  $[\text{BaSO}_{4\text{тв}}] = 4500 \text{ г} : 233 \text{ г/моль} = 19,3 \text{ моль}$ .



Если  $K_p$  и  $[\text{BaSO}_4_{\text{тврд}}]$  при данной температуре имеют постоянные значения, то и их произведение  $K_p \cdot [\text{BaSO}_4_{\text{тврд}}]$  — также постоянная величина. Следовательно,

$$K_p \cdot [\text{BaSO}_4_{\text{тврд}}] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{Const.}$$

Сходные рассуждения справедливы и для растворов других плохо растворимых веществ с ионной связью. Следовательно, в насыщенных растворах таких соединений произведение молярных концентраций ионов в растворе постоянно. Это произведение называют произведением растворимости (обычно используемая аббревиатура ПР). В произведение молярная концентрация каждого иона входит в степени, отвечающей числу этих ионов, возникающих при переходе данного соединения в раствор.

Пусть, например, речь идет о фториде кальция  $\text{CaF}_2$ , который в растворе существует в виде ионов



Для него выражение ПР имеет вид:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

Выражение ПР для фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , растворимость которого в воде очень мала, имеет вид:

$$\text{ПР}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

Из справочников можно узнать, что при 20°C ПР для  $\text{CaF}_2$  равно  $4,0 \cdot 10^{-11}$ , для  $\text{BaSO}_4$  равно  $1,1 \cdot 10^{-10}$ , для  $\text{AgCl}$  —  $1,78 \cdot 10^{-10}$ . Размерность ПР зависит от того, какое число ионов входит в произведение. Так, в случае  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{AgCl}$  размерность ПР моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>, в случае  $\text{CaF}_2$  — моль<sup>3</sup>/л<sup>3</sup>, в случае  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — моль<sup>5</sup>/л<sup>5</sup>.

Если в растворе произведение концентрации ионов, соответствующее данному соединению (рассчитанное с учетом степеней, отвечающих числу ионов, которые образуются при диссоциации соединения в растворе), выше ПР, то в растворе будет

образовываться осадок этого соединения, а если меньше, то осадка не будет.

Рассмотрим два примера.

Пример 1. Рассчитаем, возможно ли выпадение осадка, если при 20°C смешали 100 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора  $\text{CaCl}_2$  и 100 мл  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора  $\text{NaF}$ .

Решение. В первый момент после сливания растворов молярные концентрации взятых реагентов понизятся вдвое (при смешивании взятых сильно разбавленных растворов их общий объем стал в 2 раза больше, чем исходный объем раствора каждого реагента) и будут равны, соответственно,  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Подставив эти значения концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^-$  в произведение, аналогичное  $\text{PP}(\text{CaF}_2)$ , находим, что

$$5 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 10^{-3})^2 = 2 \cdot 10^{-9}.$$

Оно больше, чем  $\text{PP}(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$ . Следовательно, можно сделать вывод, что в этом случае будет наблюдаться образование осадка  $\text{CaF}_2$ .

Пример 2. Может ли выпасть осадок  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{PP} 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), если смешали 60 мл раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л и 20 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  с концентрацией  $1,2 \cdot 10^{-5}$  моль/л?

Возможное решение такое. Общий объем раствора стал 80 мл. Молярная концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в первый момент после смешения равна  $(4 \cdot 10^{-5}) (60/80) = 3 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Молярная концентрация  $\text{BaCl}_2$  в первый момент после смешения равна  $(1,2 \cdot 10^{-5})(20/80) = 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Поэтому и молярные концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  равны, соответственно,  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Подставив эти значения концентраций в произведение, аналогичное  $\text{PP}(\text{BaSO}_4)$ , находим его значение  $3 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-11}$ . Оно меньше  $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ , поэтому осадка сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  в данном случае не будет (хотя сульфат бария, как известно, плохо растворим в воде).

Зная значение ПР, можно рассчитать, например, сколько максимально хлорида серебра  $\text{AgCl}$  может перейти в раствор, когда осадок этого вещества, находящийся на фильтре, промывают при комнатной температуре 2 л дистиллированной воды. Используем значение  $\text{ПР}(\text{AgCl})$ , равное при  $20^\circ\text{C}$   $1,78 \cdot 10^{-10}$ . Выражение для ПР хлорида серебра имеет вид

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Обозначим молярную концентрацию  $\text{AgCl}$  через  $x$ . В растворе хлорид серебра полностью диссоциирован на ионы. Поэтому молярные концентрации каждого иона — и  $\text{Ag}^+$ , и  $\text{Cl}^-$  равны молярной концентрации содержащегося в растворе хлорида серебра и также равны  $x$ . Подставив  $x$  в уравнение для  $\text{ПР}(\text{AgCl})$ , получаем:

$$x^2 = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Из него находим, что молярная концентрация  $\text{AgCl}$   $x$  в насыщенном растворе равна:

$$x = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

В 2 л воды при промывании осадка может перейти максимум  $2,66 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{AgCl}$ , или  $143,5(\text{г/моль}) \cdot 2,66 \cdot 10^{-5}$  (моль) =  $3,82 \cdot 10^{-3}$  г или 3,82 мг этого вещества.

Значения ПР широко используют в аналитической химии для определения того, возможно ли в данных условиях образование осадка или нет, а также для других целей.

### Задание на дом

1. Значение ПР  $\text{AgCl}$  при  $100^\circ\text{C}$  равно  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Какова молярная растворимость  $\text{AgCl}$  в кипящей воде?
2. В 1 л воды при  $25^\circ\text{C}$  растворяется  $5,9 \cdot 10^{-3}$  г  $\text{SrCO}_3$ . Каково значение ПР этого соединения?
3. Сколько граммов бромида серебра растворяется в 20 л воды при  $25^\circ\text{C}$ , если значение ПР этого соединения  $5 \cdot 10^{-13}$ ?

4. Первый раз приготовили насыщенный раствор хлорида серебра в чистой воде, второй раз – в 0,1 моль/л растворе нитрата серебра. Во сколько раз молярная концентрация хлорид-ионов в первом случае больше, чем во втором? Значение ПР  $\text{AgCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  равно  $1,7 \cdot 10^{-10}$ .

5. Выпадет ли осадок, если смешали 400 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и 200 мл  $6 \cdot 10^{-5}$  моль/л раствора  $\text{KI}$ ? Значение ПР  $\text{PbI}_2$   $9 \cdot 10^{-6}$ .

6. Значение ПР  $\text{PbSO}_4$  равно  $2 \cdot 10^{-8}$ . Сколько миллиграммов  $\text{PbSO}_4$  перейдет в раствор при промывании осадка 750-ью мл воды? При расчете примите, что содержание сульфата свинца в промывных водах отвечает насыщенному раствору.

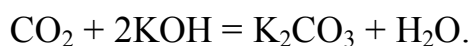
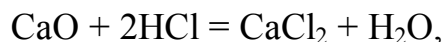
**Тема 15. Основные классы неорганических соединений. Оксиды.  
Кислоты и основания. Кислоты и основания по С.Аррениусу,  
Й.Н.Брёнстеду и Г.Н.Льюису. Соли.**

Неорганические соединения подразделяют на четыре большие группы: оксиды, кислоты, основания и соли.

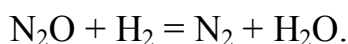
*Сложные вещества, состоящие из двух элементов, атомы одного из которых — кислорода имеют степень окисления  $-2$ , называют оксидами.* Оксиды известны у всех химических элементов, кроме легких инертных (благородных) газов (He, Ne и Ar).

Одному химическому элементу часто отвечает не один, а несколько оксидов. Так, например, неметаллу азоту отвечают оксиды  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  и  $N_2O_5$ , а металлу хрому — оксиды  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_2$ ,  $CrO_3$ .

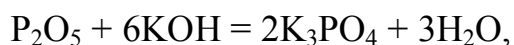
*Оксиды подразделяют на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие оксиды — это оксиды, образующие при взаимодействии с избытком кислоты или щелочи соль и воду.* Например, солеобразующие оксиды — это  $CaO$  и  $CO_2$ :

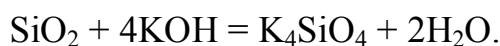


Остальные оксиды — несолеобразующие. К ним принадлежат  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $CO$  и др. Число несолеобразующих оксидов значительно меньше, чем солеобразующих. Несолеобразующие оксиды не реагируют с растворами щелочей и с кислотами, но способны реагировать при нагревании, например, с водородом:



*Солеобразующие оксиды подразделяют на кислотные, осн'овные и амфотерные. Кислотные оксиды — это оксиды, которые при взаимодействии с избытком щелочи образуют соль и воду, например:*

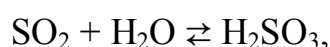




Иногда при взаимодействии кислотного оксида с раствором щелочи образуется не одна соль, а две, как это имеет место, например, в реакции:



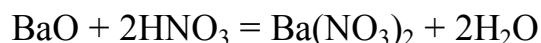
Кислотные оксиды, реагирующие с водой с образованием кислоты, иногда называют *ангидридами*. Например, оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$  — это сернистый ангидрид, так как при взаимодействии этого оксида с водой образуется сернистая кислота:



а оксид фосфора(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  — это фосфорный ангидрид:



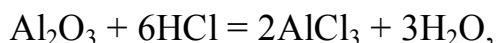
*Основные оксиды* — это оксиды, которые при взаимодействии с избытком кислоты образуют соль и воду. Например:



Обратите внимание. В слове «основные» в данном случае ударение падает на вторую букву о.

К числу основных оксидов принадлежат оксиды металлов в степенях окисления +1, +2 и, реже, +3.

*Амфотерные оксиды* — это оксиды, способные реагировать как с кислотами, так и щелочами. К числу амфотерных оксидов принадлежат  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др., высушенные при температуре не выше 150–250°C. Такие оксиды реагируют как с кислотами:

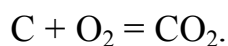


так и со щелочами:

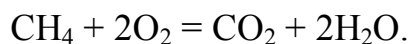


Для получения оксидов используют:

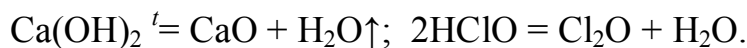
1. Окисление простых веществ, например:



2. Окисление сложных веществ, например:



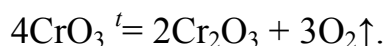
3. Разложение оснований или кислот при нагревании:



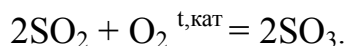
4. Разложение солей кислородсодержащих кислот при нагревании:



5. Нагревание на воздухе оксидов, содержащих образующий оксид элемент в относительно высокой степени окисления:



6. Окисление оксидов, содержащих образующий оксид элемент в более низкой степени окисления:



7. Разложение при нагревании пероксидов, например:



Многие оксиды — твердые вещества ( $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.). Встречаются и газообразные оксиды ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  и др.). Оксид водорода  $\text{H}_2\text{O}$  (вода) при обычных условиях жидкость.

*Сложные вещества, при растворении в воде диссоциирующие с образованием только катионов  $\text{H}^+$ , называют кислотами.* К числу кислот относятся серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , сероводородная  $\text{H}_2\text{S}$  и др.

Кислоты, в зависимости от числа содержащихся в их составе атомов  $\text{H}$ , которые можно заместить на атомы металла, подразделяют на одноосновные ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и др.), двухосновные ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{HOOC-COOH}$  и др.) трех- и более основных ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ).

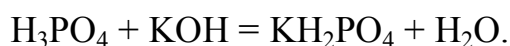
Многие кислоты в воде хорошо растворимы (соляная  $\text{HCl}$ , серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , щавелевая  $\text{HOOC-COOH}$  и др.), но существуют и нерастворимые в воде кислоты: метафосфорная

( $\text{HPO}_3$ ) $_n$ , стеариновая  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , кремниевые кислоты (общая формула  $x\text{H}_2\text{O}\cdot y\text{SiO}_2$ ) и др.

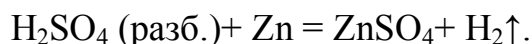
Известно много кислот – сильных электролитов (например, соляная  $\text{HCl}$ , азотная  $\text{HNO}_3$ , хлорная  $\text{HClO}_4$ ). Существуют и кислоты – средние по силе электролиты (ортофосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.). Известны кислоты — слабые электролиты (борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , теллуровая  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , ортоиодная  $\text{H}_5\text{IO}_6$  и др.).

Типичные реакции кислот следующие:

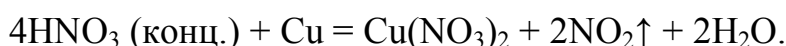
1. Взаимодействие со щелочами (реакции нейтрализации) и другими основаниями, например:



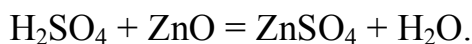
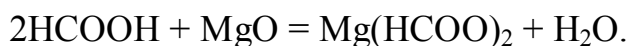
2. Взаимодействие с металлами. При реакциях многих кислот с достаточно активными металлами выделяется водород и образуется соответствующая соль:



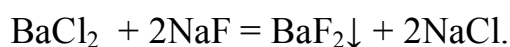
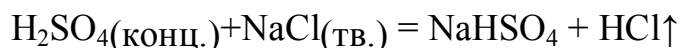
Однако существуют и кислоты, при взаимодействии которых с металлами преимущественно выделяется не водород, а другие газы, или вообще не образуются газообразные вещества. К числу таких кислот принадлежит, например, азотная кислота:



3. Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



4. Взаимодействие с солями (реакция происходит, если образуется новая летучая кислота или нерастворимая в воде соль):



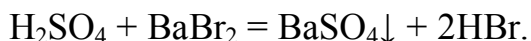
Кислоты получают следующими основными способами:

1. Взаимодействием кислотных оксидов с водой:

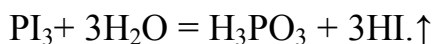




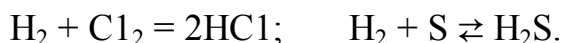
2. Взаимодействием солей и кислот:



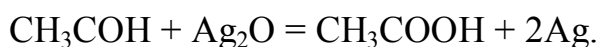
3. Гидролизом некоторых соединений:



4. Некоторые бескислородные кислоты — взаимодействием соответствующих простых веществ:



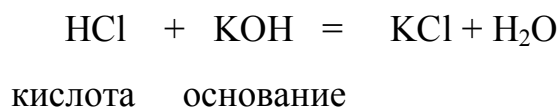
5. Органические кислоты часто получают окислением соответствующих альдегидов:



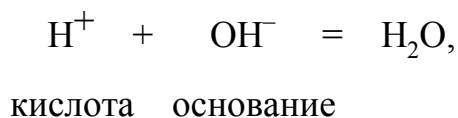
Для определения наличия кислот в водных растворах используют *индикаторы* – вещества, окраска которых изменяется в зависимости от характера среды раствора (кислой, нейтральной или щелочной).

*Сложные вещества, при растворении в воде (как бы мала сама по себе эта растворимость ни была) диссоциирующие с образованием из анионов только гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , называют основаниями.* К числу оснований принадлежат: гидроксид калия  $\text{KOH}$ , гидроксид бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , гидроксид лантана  $\text{La}(\text{OH})_3$  и др.

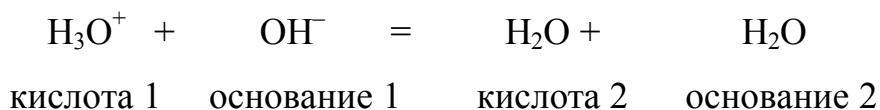
В соответствии с представлениями, развитыми датским ученым Й.Н.Бренстедом, *кислоты – это доноры протона  $\text{H}^+$  (иона  $\text{H}^+$ ), а основания — это акцепторы протона:*



или



или, с учетом того, что ион  $\text{H}^+$  присоединяется к молекуле воды и входит в состав иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



В рамках представлений Брэнстеда аммиак  $\text{NH}_3$  – основание, так как молекула аммиака способна присоединить ион  $\text{H}^+$ , превращаясь в ион аммония.

По представлениям американского химика Г.Р.Льюиса, *кислоты* – это акцепторы электронной пары, а основания — это доноры электронной пары, например:



и также:



В школьном курсе химии, когда говорят об основаниях, обычно имеют в виду соединения, подпадающие под первое из приведенных выше определений (т.е. соединения, при растворении в воде образующие из анионов только ионы  $\text{OH}^-$ ).

Основания, в зависимости от числа содержащихся в их составе групп  $\text{OH}$ , которые могут быть замещены на анионы кислотных остатков, иногда подразделяют на однокислотные ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{RbOH}$  и др.), двухкислотные [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.] и более кислотные [ $\text{La}(\text{OH})_3$  и др.], но эти термины используют редко.

Растворимые в воде основания называют *щелочами*. К числу щелочей принадлежат гидроксид калия  $\text{KOH}$ , гидроксид бария  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др. Щелочи — сильные электролиты, в водных растворах они полностью диссоциированы на ионы:

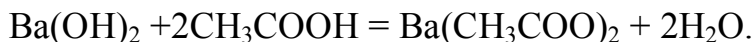


Нерастворимые в воде основания – слабые электролиты. Это, например, гидроксид меди(II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , гидроксид кобальта(II)

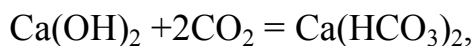
Co(OH)<sub>2</sub>, гидроксид никеля(II) Ni(OH)<sub>2</sub>, гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub> и др.

Типичные реакции оснований следующие:

1. Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации):



2. Взаимодействие с кислотными и амфотерными оксидами:



3. Взаимодействие с солями, если при реакции образуется новое нерастворимое или неустойчивое в растворе вещество:



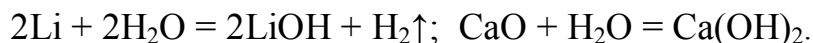
4. При нагревании многие основания разлагаются на соответствующий оксид и воду:



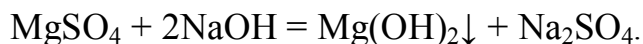
Следует иметь в виду, что основания щелочных элементов термически устойчивы и при нагревании не разлагаются.

Важнейшие способы получения оснований следующие:

1. Взаимодействием активных металлов или их оксидов с водой:



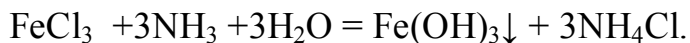
2. Взаимодействием растворов щелочей и солей менее активных, чем щелочные, металлов:



3. При электролизе водных растворов солей щелочных элементов (о электролизе см. далее, в теме 18):

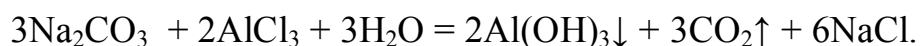


4. При добавлении раствора аммиака NH<sub>3</sub> к растворам некоторых солей:



5. Иногда — при приливании раствора карбоната (например, соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), сульфида (например, сульфида калия K<sub>2</sub>S) или другого

сходного реагента к раствору соли металла (если при этом соответствующий карбонат или сульфид данного металла немедленно полностью разлагается водой):



Такие реакции уже обсуждались в теме 13 «Гидролиз солей».

*Сложные вещества, в состав которых входят катионы металлов или ион аммония  $\text{NH}_4^+$  и кислотный остаток, называют солями.* К числу солей относятся сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , фторид натрия  $\text{NaF}$ , ацетат кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , моногидрофосфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и многие другие. Можно дать и такое определение термина «соль»: соли – это вещества, образующиеся при взаимодействии кислот и оснований.

Соли подразделяют на *средние, кислые и основные*. В составе средних солей нет ни атомов H, которые можно заместить на катионы металлов, ни групп OH, которые можно заместить на кислотные остатки. Примеры средних солей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ .

В *составе кислых солей*, кроме катионов металла или иона аммония, входят катионы  $\text{H}^+$ :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и др. Кислые соли можно рассматривать как продукт неполной нейтрализации кислот. К числу кислых солей относят только те соединения, в состав которых входят атомы водорода, которые можно заместить на катионы металла или ион аммония. Если соль содержит атомы H, которые к такому замещению неспособны, то соль рассматривают как среднюю. Например, не относятся к числу кислых такие соли, как  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др.

Основные соли (правильное ударение на второй гласной о) – это соли, которые в своем составе, кроме кислотного остатка, содержат гидроксигруппу OH:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnOHCl}$  и др.

Можно отметить, что, как правило, растворимость в воде кислых солей выше, чем средних, а основных – значительно ниже, чем средних.

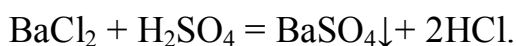
Важную основу классификации солей составляет их отношение к воде. По этому признаку соли можно подразделить, во-первых, на разлагающиеся под действием воды ( $\text{Al}_2\text{S}_3$  и др.) и водой неразлагающиеся ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и др.).

Устойчивые в водной среде соли обычно подразделяют на хорошо растворимые в воде (растворимость при комнатной температуре составляет 5 - 10 г и более в 100 г воды), средне растворимые (растворимость составляет от нескольких десятых долей грамма до 5 – 10 г в 100 г воды), мало растворимые (растворимость менее десятых долей грамма, но больше тысячных грамма в 100 г воды) и практически нерастворимые (растворимость в 100 г воды менее тысячной доли грамма). Некоторых солей, например,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , в 100 г воды при комнатной температуре можно растворить более 100 г. Существует и такая соль, как  $\text{HgS}$  с растворимостью в воде, близкой к 0 (расчет показывает, что одна группа  $\text{HgS}$  приходится в растворе в среднем на  $1 \text{ м}^3$  воды).

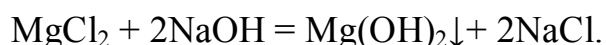
Большинство солей – сильные электролиты. Наиболее сильные электролиты – перхлораты натрия  $\text{NaClO}_4$  и калия  $\text{KClO}_4$ . Но известны и соли, существующие в водной среде в недиссоциированном на ионы виде (например,  $\text{HgCl}_2$ ).

Типичные реакции с участием солей следующие:

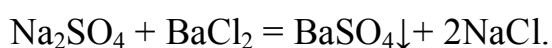
1. Взаимодействие солей с кислотами, например:



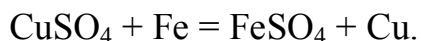
2. Взаимодействие солей со щелочами, например:



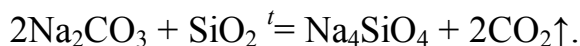
3. Взаимодействие солей с другими солями:



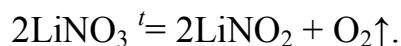
4. Взаимодействие солей с металлами:



5. Взаимодействие солей при нагревании с некоторыми оксидами:

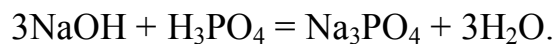


6. Многие соли при нагревании разлагаются, например

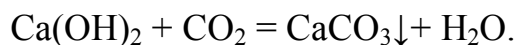


Важнейшие способы получения солей:

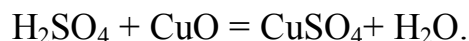
1. Взаимодействие основания и кислоты (реакция нейтрализации):



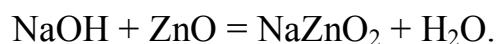
2. Взаимодействие основания с кислотным оксидом:



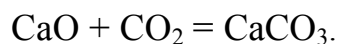
3. Взаимодействие кислот с основным оксидом:



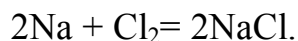
4. Взаимодействие кислот или щелочей с амфотерным оксидом:



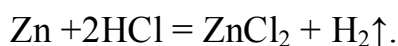
5. Взаимодействие основного и кислотного оксида:



6. «Прямой» синтез из простых веществ



7. Взаимодействие кислот с металлами:



### **Задание на дом**

Выучите материал этого раздела и приведенные в нем определения и примеры.

## **Тема 16. Валентность. Степень окисления. Окислительно-восстановительные реакции.**

*Термином «валентность» обозначают способность атома данного химического элемента образовывать с другими атомами определенное число химических связей. Понятие «валентность» возникло в первой половине XIX века, когда ученые считали, что атомы каждого элемента в химических соединениях всегда образуют строго определенное число связей с другими атомами.*

У атомов углерода С, водорода Н, кислорода О и некоторых других элементов, входящих в состав органических соединений, это действительно так – атом С в органических соединениях практически всегда образует 4 связи (т.е. он всегда четырехвалентен), атом водорода Н – одну связь (он одновалентен), атом кислорода О – две связи (он двухвалентен). Однако атомы большинства элементов в неорганических соединениях могут образовывать различное число химических связей с другими атомами, причем число связей данного атома в большой степени зависит не от его природы, а от того, с атомами каких именно других элементов он связан.

При этом число связей атома данного элемента с другими атомами переменное и может изменяться от 1 до 6 – 8, а то и до 12 и даже до больших значений. Так, атом элемента хрома Cr в соединениях может образовывать от 1 до 10 и более связей (в зависимости от того, с чем и при каких условиях реагирует хром). К тому же однозначно экспериментально определить число связей данного атома с другими атомами во многих соединениях, особенно с ионными связями, довольно сложно. Так, в любом твердом ионном соединении каждый положительно заряженный ион притягивается ко всем отрицательно заряженным ионам, а каждый отрицательно заряженный ион — ко всем положительно заряженным ионам. Существуют и многочисленные соединения, в которых атомы металла

связаны не только с атомами неметалла, но и между собой (например, в иодиде железа наряду со связями Fe – I есть связь Fe – Fe). Известны и другие группы соединений, где однозначно указать число связей данного атома с другими атомами или сложно, или вовсе невозможно. Даже для углерода имеются важные исключения из правила: во всех органических и твердых неорганических соединениях углерод «четырёхвалентен». Так, в карбиде бора атом С связан с 6-ю атомами В, так что атом С в данном случае можно рассматривать как шестивалентный. Понятие «валентность» оказалось внутренне противоречивым и неоднозначным.

По этим причинам в середине XX века химики многих стран решили отказаться от использования понятия «валентность» в общей и неорганической химии. Опираясь на развитые в 30-е годы видным американским ученым В.М.Латимером представления об окислительных состояниях атомов элементов, американский химик-педагог и исследователь Дж.Кемпбел в 50-е годы предложил вместо термина «валентность» использовать термин «степень окисления» (в английском оригинале — «oxidation number», т.е. окислительное число). *Степень окисления — это численная характеристика способности атомов химических элементов отдавать и принимать электроны.*<sup>\*</sup> Кемпбел предложил и правила нахождения степеней окисления атомов в соединениях.

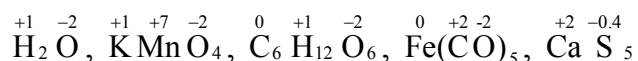
Степень окисления может принимать как положительные, и отрицательные значения, быть целочисленной или дробной, равной 0.

---

\* Часто в учебниках пишут, что степень окисления – это условный заряд атомов в предположении, что все связи ионные и электроны от атома с меньшим значением электроотрицательности полностью переданы атомам с большим значением электроотрицательности.



Обычно степень окисления указывают сверху над соответствующим атомом в формуле соединения:



Для указания степени окисления используют и арабские, и римские цифры, которые в названии соответствующего соединения записывают в скобках за названием соответствующего элемента. Знак степени окисления приводят перед числом, отвечающим степени окисления. Так, для диоксида свинца  $\text{PbO}_2$  можно использовать названия: «оксид свинца(+4)» и «оксид свинца(IV)».

Так как степень окисления — величина условная, для ее определения сформулирован перечень специальных правил. Правила выглядят следующим образом:

1. Сумма степеней окисления в любой микрочастице (молекуле, ионе) равна электрическому заряду этой частицы. Если молекула образована атомами одного элемента, то степень окисления каждого атома этого элемента равна 0.

2. Любое правило определения степеней окисления имеет свой порядковый номер. При нахождении степеней окисления, когда действуют сразу два или большее число правил, прежде всего используют тому, которое имеет наименьший порядковый номер. Далее руководствуются следующим по порядковому номеру правилом и т.д.

3. Степень окисления атомов фтора F во всех соединениях этого элемента равна -1.

4. Атомы элементов группы №1 (группы IA) — атомы щелочных элементов — в соединениях всегда имеют степень окисления +1. Атомы элементов группы №2 (группы IIA) (магний, кальций и др.) в соединениях всегда имеют степень окисления +2. Степень окисления атомов алюминия в соединениях +3.

5. Степень окисления атомов водорода в его соединениях (кроме соединений с элементами групп №1 и 2, а также с Al), равна +1.

6. Степень окисления атомов кислорода в его соединениях равна -2, за исключением соединений, для которых справедливы правила 3 – 5.

7. Максимальная положительная степень окисления атомов элемента равна номеру его группы в короткой форме Периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Максимальная отрицательная степень окисления атомов равна максимальной положительной степени окисления минус 8.

8. Если в состав сложного соединения или сложного иона входят более простые молекулы или ионы, то принимают, что в таких случаях присоединенные молекулы или ионы не меняют своей степени окисления. Например, принимают, что степень окисления, отвечающая молекуле CO, входящей в состав карбониллов  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  и др.), равна 0. Если в состав комплексного иона входит молекула  $\text{NH}_3$ , то степень окисления, отвечающая этой молекуле, равна также 0. В случае же иона аммония  $\text{NH}_4^+$  степень окисления, отвечающую этому иону, принимают равной +1.

9. Если соединение образовано атомами с близкой *электроотрицательностью*, то при определении степеней окисления атомов в образуемых ими соединениях сначала более электроотрицательному атому приписывают максимальное значение его отрицательной степени окисления. Например, в случае соединения бромида иода  $\text{IBr}$  принимают сначала, что степень окисления более электроотрицательного атома — атома Br — равна -1, так как  $7 - 8 = -1$ . Далее находят степень окисления иода, которая оказывается равна +1.

Экспериментально методом электронографии установлено, что в соединении  $\text{SO}_2$  электронная плотность у атома серы повышена по

сравнению с электронной плотностью в свободном атоме серы. Тем не менее, руководствуясь правилами определения степеней окисления, находим, что в  $\text{SO}_2$  степень окисления более электроотрицательных атомов кислорода равна  $-2$ . Далее легко определить (правило №1), что степень окисления атома серы в этом соединении равна  $+4$ .

Рассмотрим несколько примеров применения указанных правил. Определим, например, степени окисления атомов в соединении  $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  (трихромат натрия). Степень окисления атомов Na равна  $+1$  (правило №3), а степень окисления атомов O –  $-2$  (правило №6). Обозначим степень окисления атома Cr через  $x$  и составим уравнение (правило №1):

$$+1 \cdot 2 + 3x + (-2) \cdot 10 = 0$$

Решая это уравнение, находим, что  $x = +6$ . Таким образом, степень окисления атомов хрома в  $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$   $+6$ .

Еще пример. Найдём степени окисления атомов в соединении  $\text{KO}_2$  (надпероксид калия). Степень окисления атомов калия равна  $+1$  (правило №3). Обозначим степень окисления атомов кислорода через  $x$  и составим уравнение:

$$+1 + 2x = 0$$

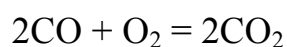
Решая уравнение, находим, что  $x = -0,5$ . Степень окисления атомов кислорода в данном случае –  $0,5$ .

Понятие «степень окисления» используют при выявлении среди различных химических реакций тех, которые принадлежат к числу *реакций окисления-восстановления*, при отыскании коэффициентов в процессе уравнивания правой и левой частей уравнений таких реакций, при составлении названий соединений и в некоторых других случаях.

*Химические реакции, при протекании которых степени окисления атомов изменяются, называют окислительно-восстановительными.* Те атомы, степени окисления которых при этих

реакциях повышаются, в ходе реакций окисляются, а те атомы, степени окисления которых понижаются – восстанавливаются.

Исторически представление об окислении и восстановлении возникло при изучении реакций металлов с кислородом (при этом металл как бы исчезает, превращаясь в «землю» – оксид) и восстановлении металла из оксида под действием соответствующих реагентов. В настоящее время *окислением называют процесс, при котором происходит повышение степени окисления какого-либо атома*. Так, при реакции

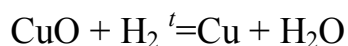


степень окисления атома С повышается от +2 в СО до +4 в СО<sub>2</sub>, поэтому говорят, что атом С в этой реакции окислился. Аналогично в реакции



степень окисления атома Fe возрастает от +2 до +3, и поэтому в данном случае речь также идет об окислении железа.

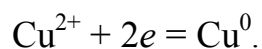
Принято условно считать, что *при окислении атом теряет электроны*. В любом случае, когда в химической реакции какой-либо атом окислился, атом другого элемента (или другой атом того же самого элемента) обязательно должен восстановиться, т.е. понизить свою степень окисления. *Восстановлением называют процесс, при котором происходит понижение степени окисления атома в ходе окислительно-восстановительной реакции*. Так, если в реакции:



происходит понижение степени окисления атома меди от +2 в оксиде меди CuO до 0 в простом веществе меди, то говорят, что атом меди при этом восстановился.

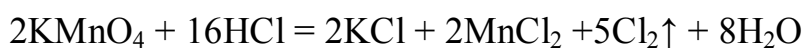
Условно принимают, что *восстановлению всегда отвечает присоединение электронов к атому* (первоначально заряженному или нейтральному). Так, приведенный выше процесс восстановления меди

в соответствии с этими представлениями сопровождается присоединением к каждому атому меди, имевшему в оксиде заряд +2, двух электронов, что можно передать записью:



*В любой реакции, где произошло восстановление каких-либо атомов, обязательно происходит окисление других атомов. Можно сказать, что без окисления одних атомов не может быть восстановления других атомов, точно так же, как без восстановления одних атомов не может быть окисления других. Так, в приведенной выше реакции FeCl<sub>2</sub> с хлором восстановились атомы хлора. Их степень окисления понизилась от 0 (в Cl<sub>2</sub>) до –1 в трихлориде железа FeCl<sub>3</sub>. Как и в случае восстановления, когда не бывает восстановления без окисления, так и не может быть окисления без восстановления.*

*Вещество, степень окисления атомов которого в результате протекания реакции понижается, называют окислителем. Так, в реакции:*



атомы марганца в KMnO<sub>4</sub> понижают свою степень окисления от +7 до +2 (в MnCl<sub>2</sub>) и поэтому перманганат калия KMnO<sub>4</sub> выступает как окислитель.

При этом сами эти атомы марганца восстанавливаются и происходит окисление хлорид-ионов (степень окисления хлора –1) до свободного хлора (степень окисления атомов равна 0).

К числу наиболее *типичных окислителей* относятся: перманганат калия KMnO<sub>4</sub>, дихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>, гипохлорит натрия NaClO, хлорная известь CaCl(ClO) и другие соединения.

*Вещество, степень окисления атомов которого в результате протекания реакции повышается, называют восстановителем. Например, в реакции*



восстановителем выступает соляная кислота (точнее говоря, существующие в растворе соляной кислоты ионы  $\text{Cl}^-$ , в которых атомы хлора имеют степень окисления  $-1$ ). Наиболее *типичные восстановители* – это газы водород  $\text{H}_2$ , оксид углерода(II) (угарный газ)  $\text{CO}$ , метан  $\text{CH}_4$ , аммиак  $\text{NH}_3$  и др.; щелочные металлы натрий  $\text{Na}$ , калий  $\text{K}$  и др., щелочноземельные металлы кальций  $\text{Ca}$ , стронций  $\text{Sr}$ , барий  $\text{Ba}$ ; активные металлы магний  $\text{Mg}$ , алюминий  $\text{Al}$ ; гидриды щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.); тетрагидроалюминат лития  $\text{LiAlH}_4$  и др.

#### Задание на дом

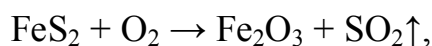
Определите степени окисления атомов в следующих соединениях:  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$ ,  $\text{AlF}_3$ .

## Тема 17. Нахождение коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях

В рамках школьной программы и ЕГЭ большое внимание уделяется нахождению коэффициентов, которые позволяют от схемы окислительно-восстановительного процесса перейти к уравнению соответствующей реакции. С этой целью можно использовать различные приемы. Подчеркнем, что все способы нахождения коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях не имеют никакого отношения к выявлению механизма реакций, т.е. тех реальных элементарных стадий, через которые протекает реакция, хотя авторы некоторых книг считают, что на основании формальной схемы переноса электронов можно вскрыть «механизм реакций», показать ее «сущность».

Наиболее часто в учебных процессах используют два метода нахождения коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях: *метод электронного баланса* (его применяют для реакций окисления-восстановления, протекающих с участием твердых и газообразных веществ) и *метод электронно-ионного баланса*, используемый для реакций, протекающих в растворах. Рассмотрим примеры нахождения коэффициентов этими методами.

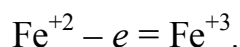
1. *Метод электронного баланса*. Его обычно рассматривают на примере следующей реакции, отвечающей обжигу пирита  $\text{FeS}_2$  на воздухе:



хотя этот процесс для получения  $\text{SO}_2$  в промышленности давно уже не используют. В ходе этой реакции происходит окисление атомов железа (их степень окисления повышается от +2 в исходном пирите до +3 в оксиде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), окисление атомов серы (их степень окисления изменяется от -1 в пирите до +4 в  $\text{SO}_2$ ) и восстановление атомов

кислорода (их степень окисления понижается от 0 в молекулярном кислороде до  $-2$  в образующихся соединениях).

Для окисления атомов  $\text{Fe}^{+2}$  записываем полуреакцию:



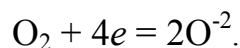
В пирите на каждый атом железа приходится два атома серы, поэтому окислению этих атомов отвечает запись:



Суммарно для обоих процессов окисления можно записать:



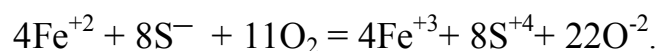
Для полуреакции, отвечающей восстановлению кислорода, записываем:



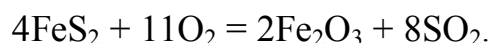
Получаем систему двух полуреакций



Уравняем число отданных в первой полуреакции и принятых во второй полуреакции электронов, т.е. добьемся их баланса. Для этого первую полуреакцию умножим на 4, а вторую – на 11. Далее суммируем по отдельности левые и правые части обеих полуреакций и находим:



Теперь можно расставить коэффициенты и получить уравнение окислительно-восстановительной реакции, отвечающей обжигу пирита:



2. *Метод электронно-ионного баланса.* В этом методе для отыскания коэффициентов в уравнении реакции в записях полуреакций указывают не отдельные атомы, а ионы или молекулы,



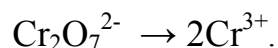
участвующие в процессе. При этом формулы нерастворимых в воде ( $\text{CuS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  и т.д.) или мало диссоциирующих на ионы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.) соединений записывают в молекулярной форме.

Рассмотрим в качестве примера использования метода электронно-ионного баланса нахождение коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции, протекающей при действии на соляную кислоту  $\text{HCl}$  сильного окислителя – дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

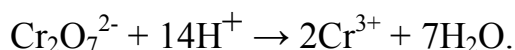
Схема протекающей реакции следующая:



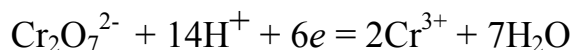
Окислителями в данной реакции служат ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Атомы хрома в них находятся в степени окисления +6. В результате реакции возникают ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Этому процессу отвечает запись:



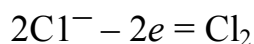
Для того, чтобы связать 7 атомов кислорода в молекулы воды, допишем в левую часть полуреакции 14 ионов  $\text{H}^+$  (реакция протекает в сильноокислой среде):



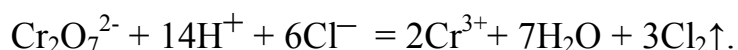
Теперь необходимо уравнивать в правой и левой частях записи заряды. Для этого добавим в левую часть 6 отрицательных зарядов (электронов,  $e$ ):



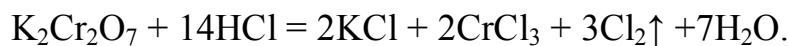
Аналогично для процесса окисления хлорид-ионов можно записать:



Для того, чтобы уравнивать число отданных и принятых электронов (составить баланс электронов), умножим полуреакцию, отвечающую окислению хлорид-ионов, на 3, а затем просуммируем по отдельности правые и левые части обеих полуреакций:



На основании этой записи расставляем коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:



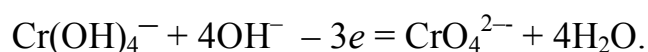
Аналогичным образом могут быть найдены коэффициенты окислительно-восстановительной реакции, протекающей в нейтральной или щелочной среде, но в щелочной среде следует оперировать ионами  $\text{OH}^-$  и молекулами воды.

Пусть, например, речь идет о реакции окисления бромом гидроксида хрома(III) в щелочной среде (в среде  $\text{KOH}$ ). Условно примем, что гидроксид хрома(III) существует в щелочной среде в форме тетрагидроксикомплекса состава  $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ . Схема протекающей реакции следующая



Для того, чтобы уравнивать данную реакцию и найти соответствующие коэффициенты перед формулами веществ, составим схемы полуреакций, отвечающих окислению и восстановлению.

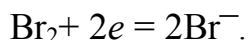
Окислению в данной реакции подвергаются атомы хрома  $\text{Cr}$ ; их степень окисления повышается с +3 в  $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  до +6 в  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . С учетом того, что в щелочной среде достаточно велика концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , можно записать:



Почему перед анионом  $\text{OH}^-$  в левой части стоит коэффициент 4?

Для перехода от аниона  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  к аниону  $\text{CrO}_4^{2-}$  надо «связать» в молекулы воды 4 атома  $\text{H}$  (точнее говоря, 4 заряженных атома  $\text{H}^+$ ) из групп  $\text{OH}$ . Так как для связывания одного атома  $\text{H}^+$  в молекулу воды  $\text{H}_2\text{O}$  необходима одна группа  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ), то очевидно, что для связывания в молекулы воды четырех атомов  $\text{H}^+$  необходимы 4 группы  $\text{OH}^-$ .

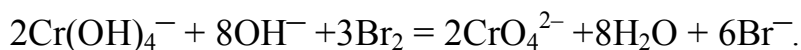
Для процесса восстановления атомов брома Br (степень окисления которых понижается от 0 в Br<sub>2</sub> до -1 в KBr):



Записываем обе полуреакции одна под другой:



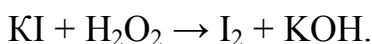
Для обеспечения баланса электронов (равенства числа принятых и отданных) первую полуреакцию умножим на 2, а вторую — на 3. Далее суммируем порознь правые и левые части полуреакций и получаем:



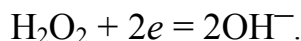
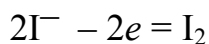
На этом основании записываем коэффициенты в уравнении протекающей реакции:



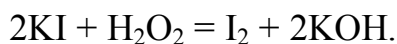
Рассмотрим также две реакции с участием пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В следующей реакции пероксид водорода выступает как окислитель:



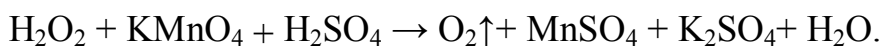
Составляем полуреакции, первая из которых отвечает восстановлению молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до ионов OH<sup>-</sup>, а вторая – окислению иона I<sup>-</sup> до простого вещества иода I<sub>2</sub>:



На этом основании получаем уравнение:



В реакции с сильным окислителем — перманганатом калия KMnO<sub>4</sub>, протекающей в среде серной кислоты, пероксид водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> выступает как восстановитель:

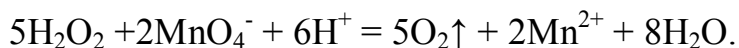


Этой реакции соответствуют следующие полуреакции, первая из которых отвечает процессу восстановления, а вторая — окисления:



Умножив первую полуреакцию на 2, а вторую — на 5, добиваемся баланса (равенства) чисел присоединенных и отданных электронов.

После умножения суммируем эти полуреакции и находим, что:

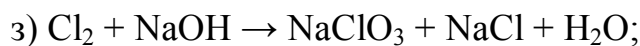
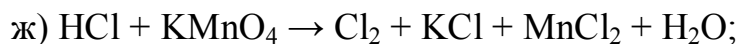
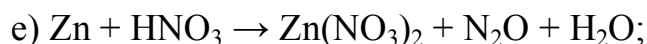
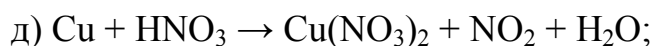
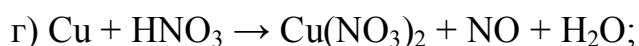
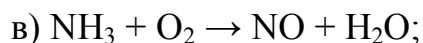
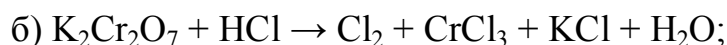
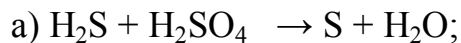


Эта запись дает возможность приведенную выше схему реакции превратить в уравнение реакции:

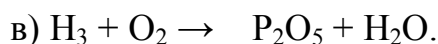
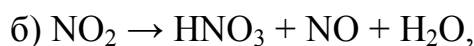


### Задание на дом

1. В приведенных ниже реакциях определите окислитель и восстановитель. Найдите коэффициенты, позволяющие от приведенных схем реакций перейти к уравнениям реакций.



2. Найдите коэффициенты, позволяющие от приведенных схем реакций перейти к уравнениям реакций.



## Тема 18. Гальванические элементы. Стандартные электродные потенциалы

Протекание окислительно-восстановительных реакций связано с переносом электрических зарядов. Если пространственно разделить области, где происходят процессы окисления и восстановления, то можно создать устройство, которое будет служить источником постоянного электрического тока. Такие устройства впервые были созданы на рубеже XVIII и XIX веков, когда не существовало представлений об электронах, их переносе и особенностях строения атомов разных элементов, подробно разработанных к настоящему времени. С помощью таких устройств в первом десятилетии XIX века англичанин Г. Дэви первым получил в свободном виде активные металлы натрия, калия, бария и другие, а русский физик В.В.Петров наблюдал непрерывный разряд в газе – электрическую дугу.

*Устройства для получения электрического тока за счет окислительно-восстановительных реакций* получили название *гальванических элементов* в честь итальянского ученого Л.Гальвани, который первым наблюдал, что при контакте разных металлов возможно возникновение электрического тока. Большой вклад в создание таких устройств внёс ученик Гальвани – А.Вольта, который разработал удобные приборы, в которых окислительно-восстановительные процессы приводят к появлению электрического тока.

Каждый гальванический элемент представляет собой ёмкость – ячейку, содержащую *электролит* (раствор или ионопроводящую пасту) и электроды, на поверхности которых протекают процессы окисления и восстановления. Электроды изготавливают из электропроводящего материала (обычно из металла или графита). Часто электрод представляет собой металлическую пластину или

графитовый стержень. На поверхности одного электрода (его называют *катодом*) происходит процесс *электрохимического восстановления*, на поверхности второго электрода (его называют *анодом*) – процесс *электрохимического окисления*.

Если сам материал анода в электрохимическом процессе не участвует, то анод называют *инертным*. Такие аноды изготавливают, например, из графита или платины. Материал анода может непосредственно участвовать в электрохимическом процессе, тогда его называют *активным*.

В гальваническом элементе электрод, на котором происходит восстановление – *катод*, заряжен положительно, а электрод, на поверхности которого происходит окисление – *анод*, заряжен отрицательно.

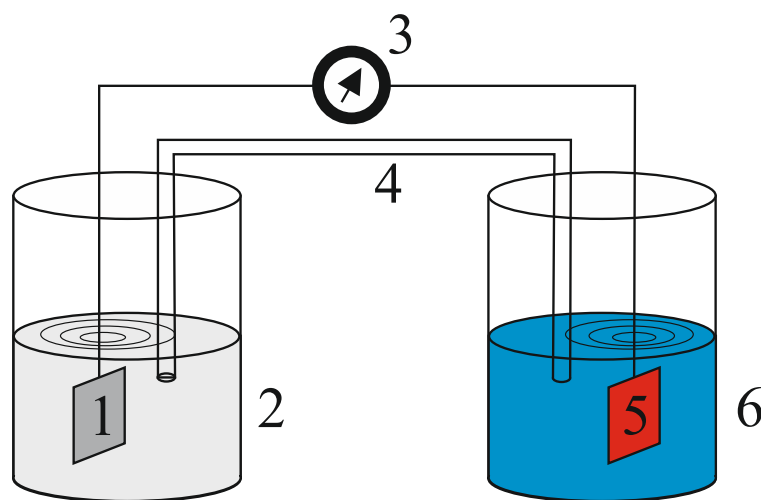


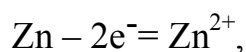
Рис.18. Схема цинк-медного гальванического элемента

1 – цинковый электрод, 2 – 0,1 моль/л раствор  $ZnSO_4$ ; 3 – гальванометр; 4 – солевой мостик; 5 – медный электрод; 6 – 0,1 моль/л раствор  $CuSO_4$ .

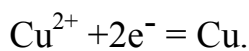
На рис. 18 показана схема одного из возможных гальванических элементов. В данном случае анодом служит цинковая пластинка, опущенная в раствор соли цинка, например, в 1 моль/л раствор  $ZnSO_4$ ,

а катодом – медная пластинка, опущенная в раствор соли меди, например, в 1 моль/л раствор  $\text{CuSO}_4$ . Металлические пластинки через гальванометр соединены между собой металлической проволокой. Для обеспечения контакта растворов (для замыкания электрической цепи) использован стеклянный П-образный солевой мостик, наполненный раствором сильного электролита (например, 1 моль/л раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Гальванометр показывает наличие тока в цепи (если только электроды соединены между собой, солевой мостик обеспечивает контакт соответствующих растворов и по нему могут перемещаться гидратированные ионы).

В гальваническом элементе, схема которого приведена на рис. 18, на аноде происходит процесс:



а на катоде – процесс:



Ток в замкнутой цепи, обеспечиваемый переходом электронов с цинковой пластинки на медную, наблюдается, пока полностью не растворится цинковая пластина или пока не израсходуются все ионы  $\text{Cu}^{2+}$  из окружающего медную пластинку раствора  $\text{CuSO}_4$ .

Анализ поведения металлов в водных растворах показывает, что при их внесении в раствор, например в виде пластинки, между пластинкой и раствором возникает разность потенциалов (или, если использовать не совсем точную терминологию, напряжение). Возникновение разности потенциалов связано или с тем, что с поверхности электрода в раствор переходят положительно заряженные ионы металла, или с тем, что из окружающего электрод раствора на поверхность металла переходят ионы металла, находившиеся в растворе. Однако непосредственно измерить эту разность потенциалов не удастся из-за очень малого расстояния между поверхностью электрода и ионами, перешедшими в раствор, а

также по некоторым другим причинам. Поэтому определить абсолютное значение разности потенциалов для отдельных металлов не удастся. Но для создания различных электрохимических устройств и для многих других целей нужно уметь характеризовать способность каждого металла переходить в раствор в виде ионов и обратный процесс перехода ионов металла из раствора на поверхность металла. Такую характеристику можно найти сравнительным методом. Ситуация здесь напоминает ту, которая была около двух веков назад, когда сами по себе массы атомов различных элементов не были известны, но можно было определить, во сколько раз масса атома, например, кислорода, больше массы атома водорода, принятого за единицу сравнения.

*В качестве электрода сравнения выбран водородный электрод, свойства которого хорошо воспроизводимы в различных лабораториях мира. Водородный электрод представляет собой слой высокодисперсной платины (платиновой черни), нанесенный на пластинку из платины. Этот электрод опущен в 1 моль/л водный раствор высокочистой соляной кислоты, в котором молярная концентрация ионов  $H^+$  равна 1 моль/л (рис. 19). Температуру сосуда, в котором находится электрод и солянокислый раствор, поддерживают постоянной (обычно равной  $25^{\circ}C$ ).*



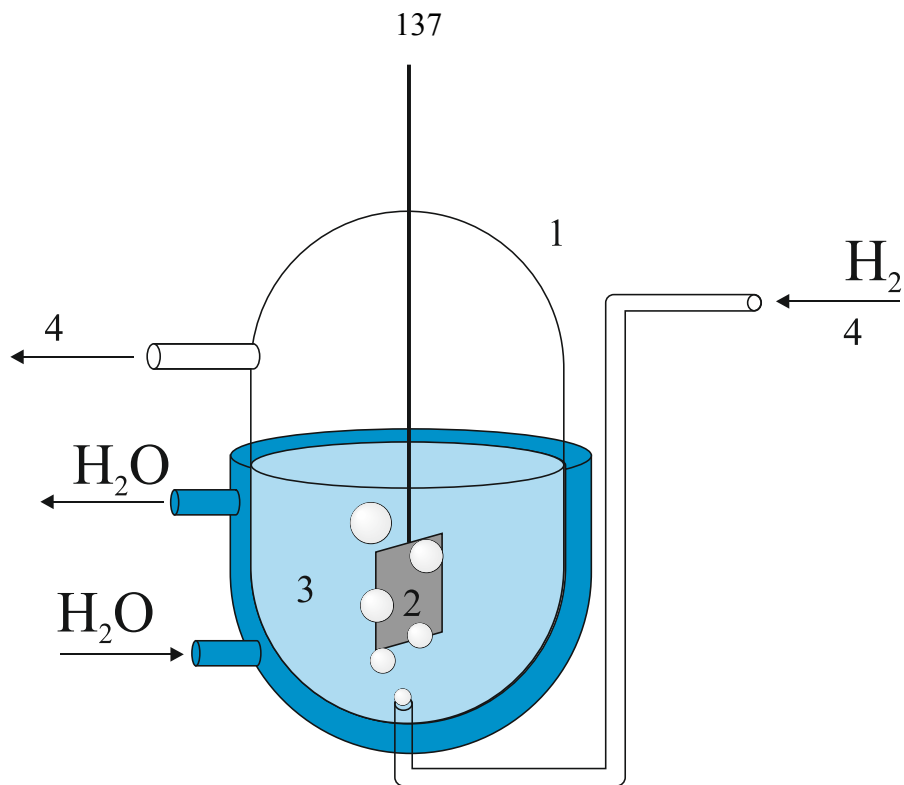
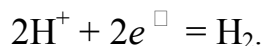


Рис. 19. Схема водородного электрода

1- стеклянный сосуд с термостатированными стенками; 2- платиновый электрод, на поверхность которого нанесен тонкий слой платиновой черни; 3 – 0,1 моль/л раствор соляной кислоты; 4 – ток чистого газа водорода

Когда через сосуд вдоль поверхности электрода снизу вверх пропускают ток пузырьков чистого газообразного водорода  $H_2$ , он заметно растворяется в платиновой черни. На поверхности электрода протекает электрохимическая реакция с участием молекул водорода, находящихся в объеме платины, и ионов  $H^+$  в растворе:



*Стандартный потенциал, отвечающий этому процессу, принимают равным нулю, а все остальные электродные потенциалы измеряют относительно этого водородного электрода, составив электрическую цепь из испытуемого электрода, находящегося при  $25^\circ C$  в 1 моль/л растворе соответствующей соли, и находящегося также при стандартных условиях водородного электрода (рис. 20).*

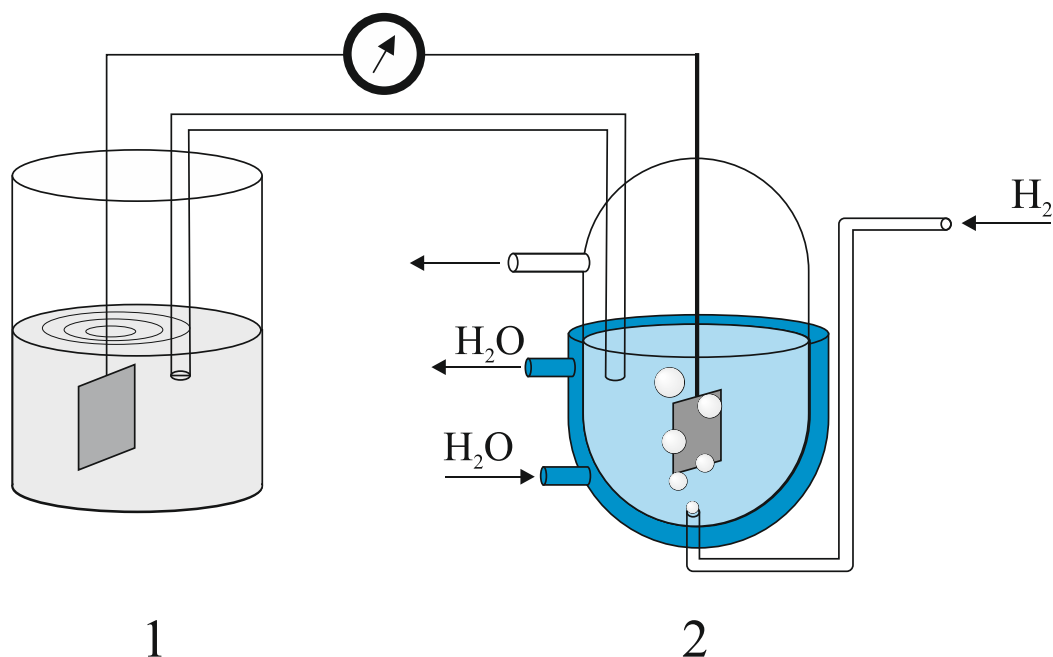


Рис. 20. Схема прибора для определения значений стандартного потенциала

1- сосуд с исследуемым электродом; 2 – водородный электрод

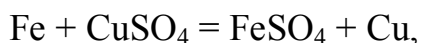
При этом договорились, что потенциалам более активных, чем водород, металлов (магнию, алюминию, железу и др.) приписывают знак минус («—»), а потенциалам малоактивных металлов (меди, ртути, серебру, золоту и др.) — знак плюс («+»). Такая система знаков принята в «старом свете» (в странах Европы, в том числе и в нашей стране). В «новом свете» (США, Канаде и др.) используют противоположную систему знаков заряда стандартных электродных потенциалов.

Если все пары «металл в нулевой степени окисления — металл в степени окисления  $+n$ » расположить по возрастанию значений стандартного потенциала, то получится так называемый *ряд стандартных потенциалов*:

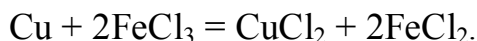
**K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe<sup>+2</sup>, Cr, Pb, H<sub>2</sub>, Cu, Fe<sup>+3</sup>, Hg, Ag, Au**

Этот ряд часто традиционно неправильно называют «рядом активности металлов». В общем случае активность каждого металлов зависит от того, в каких условиях протекает процесс с его участием, а положение металла в ряду стандартных потенциалов отвечает строго определенным условиям.

В приведенном ряду символ металла железа Fe указан два раза. Связано это с тем, что стандартный потенциал пары  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}$  более отрицательный, чем пары  $\text{Cr}^{+2}/\text{Cr}$ , а стандартный потенциал пары  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  более положительный, чем пары  $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}$ . Поэтому при взаимодействии железа с сульфатом меди(II) образуется сульфат железа(II) и выделяется медь:



но при взаимодействии меди с хлоридом железа(III) образуются хлорид железа(II) и хлорид меди(II):



Следует иметь в виду, что значения стандартных потенциалов найдены в строго определенных условиях, для водных растворов солей металлов с концентрацией 1 моль/л. Поэтому, например, для расплавов последовательность изменения стандартных потенциалов будет иной.

### Задание на дом

1. При внесении смеси никелевых и медных опилок в избыток раствора нитрата серебра выделилось 53,95 г серебра. Когда такую же порцию опилок внесли в избыток раствора  $\text{CuSO}_4$ , их масса после реакции увеличилась на 0,48 г. Каков состав исходных опилок (в процентах по массе)?

2. Для того чтобы посеребрить медное изделие массой 10 г, его опустили в стакан, содержащий 250 г 4%-го раствора нитрата серебра.

Когда изделие вынули, то оказалось, что масса нитрата серебра в растворе уменьшилась на 17%. Какова масса посеребренного изделия?

3. Железную пластинку массой 5 г опустили в 50 мл 15%-го раствора сульфата меди (плотность 1,12 г/мл). Когда пластинку вынули, ее масса оказалась равна 5,154 г. Какова массовая доля  $\text{CuSO}_4$  в оставшемся растворе?

4. Кусочек медной фольги массой 6,35 г опустили в 500 г 10%-го раствора  $\text{FeCl}_3$ . Какова массовая доля хлорида железа (III) в растворе после завершения реакции?

5. Медный шар внесли в раствор  $\text{FeCl}_3$ . Когда диаметр шара уменьшился вдвое, оказалось, что израсходована половина из исходного количества  $\text{FeCl}_3$  в растворе. Каково отношение молярных концентраций  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  в растворе после полного растворения шара?

**Тема 19. Электролиз расплавов и водных растворов. Процессы на поверхности катода и анода. Электролиз водных растворов некоторых веществ**

*Электролиз – это окислительно-восстановительная реакция, протекающая в результате прохождения через расплав или раствор электролита электрического тока.* Точнее говоря, электролиз — это окислительно-восстановительная реакция, протекающая на поверхности введенных в расплав или раствор *электродов* (катоде и аноде) под действием приложенной к электродам разности потенциалов.

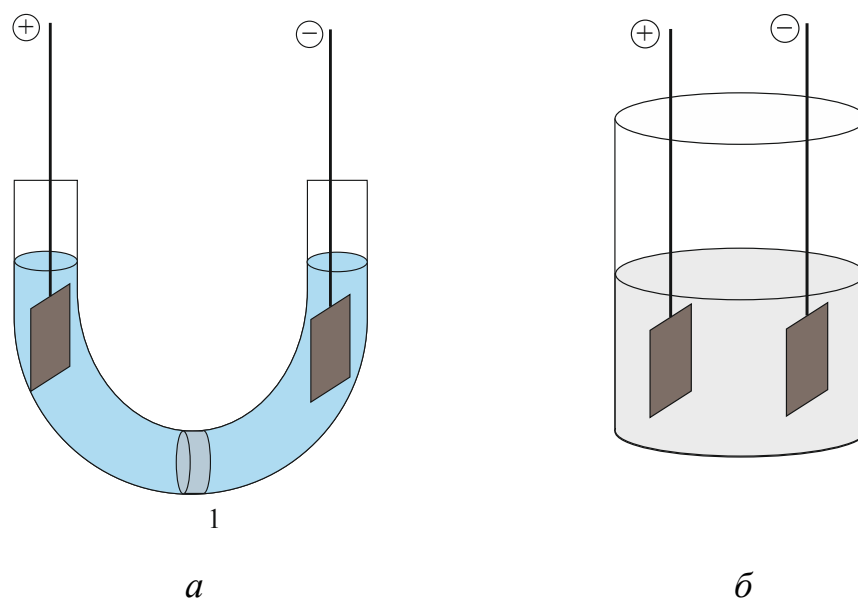


Рис.21. Схемы электролизеров для проведения электролиза водных растворов

*a* - U-образный электролизер, прикатодное и прианодное пространства в нем разделены пористой диафрагмой; *б*- электролизер с неразделенным прикатодным и прианодным пространствами

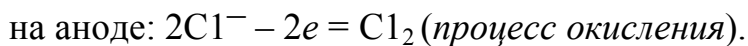
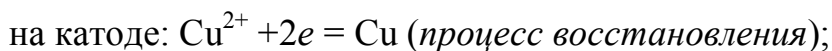
Для практического осуществления электролиза используют различные устройства — *электролизеры*. Простейший из них — это U-образная трубка, заполненная раствором электролита, в колена которой опущены электроды (рис. 21, *a*). В нижней части трубки впаяна пористая стеклянная пластинка, создающая барьер при перемешивании жидкости в электролизере. В результате вещества,

образующиеся при электролизе в прикатодном и прианодном пространствах, разделены и не соприкасаются между собой.

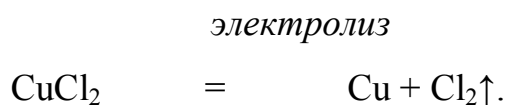
Если же в какой-либо сосуд, содержащий раствор электролита, поместить два электрода (рис. 21, б), то в таком электролизере также можно проводить электролиз, но в нем продукты, образующиеся на катоде и аноде, будут реагировать между собой. Если, например, в нем подвергать электролизу раствор хлорида калия  $KCl$ , то выделяющийся на аноде хлор будет тут же реагировать с возникающим в околочатодном пространстве  $KOH$ . Из-за того, что при протекании электрического тока раствор разогревается, этой реакции отвечает уравнение:



Рассмотрим примеры электролиза водных растворов электролитов с участием инертных электродов. Пусть, например, в U-образный электролизер налит водный раствор соли малоактивного металла, например хлорида меди(II)  $CuCl_2$  (концентрация раствора около 0,1 моль/л). В этом растворе присутствуют катионы  $Cu^{2+}$  и анионы  $Cl^-$ . Если на электроды постепенно подавать возрастающую разность потенциалов, то в конце концов по мере роста потенциала наступает момент, когда на катоде начинает протекать восстановление ионов  $Cu^{2+}$ , а на аноде – окисление ионов  $Cl^-$ :

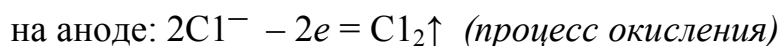


В результате электролиза раствора  $CuCl_2$  на катоде выделяется медь, а на аноде – газ хлор:



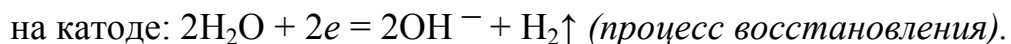
Аналогичным образом при электролизе водных растворов, содержащих катионы таких малоактивных металлов, как ртуть  $Hg^{2+}$ , серебро  $Ag^+$  и др., на катоде наблюдается восстановление металлов.

Рассмотрим теперь случай, когда в электролизер налит 0,1 моль/л раствор соли какого-либо высокоактивного металла, например, раствор хлорида калия KCl. По-прежнему использованы инертные графитовые электроды. В этом растворе присутствуют гидратированные катионы  $K^+$ , анионы  $Cl^-$  и молекулы воды  $H_2O$ . В этом случае на аноде происходит окисление хлорид-ионов и выделяется газ хлор:



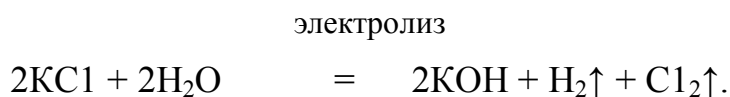
При электролизе водных растворов на аноде может происходить окисление анионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  и  $OH^-$ . Другие анионы (сульфат-ион, нитрат-ион, фосфат-ион и т.д.) на аноде, как правило, не окисляются.

В рассматриваемом случае электролиза водного раствора KCl при постепенном повышении электродного потенциала на катоде первыми начинают восстанавливаться нейтральные молекулы воды, а не катионы активного металла калия:



Ионы  $K^+$  могут быть восстановлены только при значительно более высоком потенциале на электродах, поэтому обычно принимают, что при электролизе водных растворов их восстановления не происходит.

Суммарное уравнение электролиза в данном случае имеет вид:



Рассмотрим далее случай, когда в электролизер с инертными электродами налит 0,1 моль/л водный раствор соли кислородсодержащей кислоты и активного металла — например, сульфата калия  $K_2SO_4$ . Очевидно, что в этом растворе находятся катионы  $K^+$  и анионы  $SO_4^{2-}$ , а также молекулы воды  $H_2O$ .

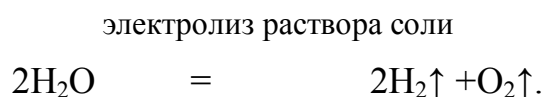
Потенциал начала электрохимического процесса окисления на аноде с участием анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (как и других кислородсодержащих анионов:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др., а также аниона  $\text{F}^-$ ) довольно велик, и поэтому на аноде в данном случае будет происходить окисление не анионов, а молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$ . Молекулы воды могут на электродах как восстанавливаться на катоде, т.е. присоединять электроны, так и окисляться на аноде, т.е. отдавать электроны:



На катоде, как и в случае электролиза водного раствора  $\text{KCl}$ , происходит восстановление не катионов  $\text{K}^+$ , а молекул воды:

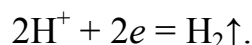


Если правые и левые части обеих полуреакций порознь просуммировать и учесть, что при объединении ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  образуется молекула воды, то можно получить следующее уравнение электрохимического разложения воды при электролизе на водород и кислород в присутствии в растворе сильного электролита — соли активного металла и кислородсодержащей кислоты:

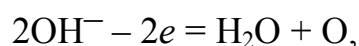


Аналогичное электрохимическое разложение молекул воды на водород и кислород наблюдается при электролизе 0,1–1,0 моль/л водных растворов кислородсодержащих кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др.) или щелочей [ $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.].

В случае растворов кислот на катоде происходит восстановление ионов  $\text{H}^+$ :

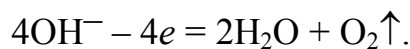


При электролизе растворов щелочей на аноде наблюдается окисление  $\text{OH}^-$ -ионов:

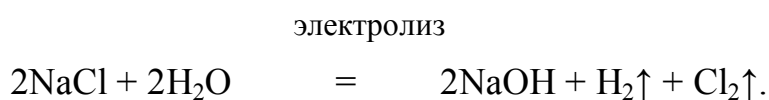




а, так как атомы О немедленно объединяются в молекулы  $O_2$ , то запись, отвечающая происходящему на аноде процессу, будет следующая:



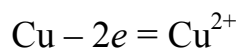
В промышленности электролиз водного раствора хлорида натрия  $NaCl$  в электролизерах с разделенным диафрагмой пространством вокруг анода и катода широко используют для получения гидроксида натрия  $NaOH$  и хлора  $Cl_2$ . Попутно получают также водород  $H_2$ :



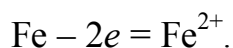
В лабораториях электролизом водных растворов щелочей (обычно используют  $NaOH$  или  $KOH$ ) или сульфата натрия  $Na_2SO_4$  получают чистые газы водород и кислород.

На практике большое значение имеет также электролиз с *активным анодом*, т.е. с анодом, материал которого сам участвует в электрохимическом процессе. Пусть, например, надо очистить (рафинировать) черновую медь (содержание в которой примесей, значительно ухудшающих электропроводящие свойства меди, относительно велико). В этом случае в качестве электролита используют водный раствор, содержащий сульфат меди  $CuSO_4$  и серную кислоту  $H_2SO_4$ . В электролит помещают катод — тонкую пластину из уже очищенной меди и анод — болванку из черновой меди массой до 1000 кг.

При электролизе, который проводится при небольшой разности потенциалов, подаваемых на электроды, и при огромных силах электрического тока, на аноде происходит окисление меди и более активных металлов — примесей, содержавшихся в исходной меди:



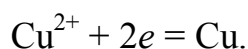
и, например,



При выбранных электродных потенциалах окисления на аноде атомов менее активных металлов, чем медь (в частности, атомов серебра), не происходит, и эти металлы скапливаются под анодом, в прианодном пространстве электролизной ванны.

Материал активного анода, таким образом, в ходе электролиза постепенно растворяется.

На катоде же происходит восстановление ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и выделение очищенной меди:

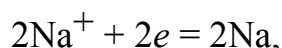


Потенциал катода подбирают таким, что на его поверхности происходит восстановление катионов только такого малоактивного металла, как медь, а катионы более активных металлов (в частности, железа) не восстанавливаются и остаются в растворе.

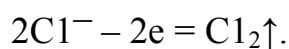
Часто для того, чтобы предотвратить восстановление на катоде примесных активных металлов, в раствор электролита вводят вещества, образующие с катионами этих металлов прочные, не диссоциирующие на ионы комплексы.

В промышленности электролиз с активным анодом используют для очистки (рафинирования) таких металлов, как цинк, никель и др.

Электролизу можно подвергнуть не только раствор, но и расплав электролита. В частности, при электролизе расплава хлорида натрия  $\text{NaCl}$  (температура плавления  $801^\circ\text{C}$ ) на катоде выделяется металлический натрий:



а на аноде – газ хлор:



С помощью электролиза расплава, содержащего криолит  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (92 – 94 масс.%) и оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также фторид

алюминия  $AlF_3$  и некоторые другие вещества, в промышленности получают алюминий.

### Задание на дом

1. При электролизе 25,98 г иодида некоторого металла выделилось 12,69 г иода. Иодид какого металла взят?

2. При электролизе 15,8 г расплава некоторого соединения на аноде выделилось 22,4 л водорода. Какое соединение взято?

3. Сколько граммов 7,46%-го раствора хлорида калия следует подвергнуть электролизу, чтобы выделившийся газ вытеснил 15,98 г брома из раствора бромида калия?

4. При полном электролизе раствора нитрата свинца на катоде выделилось 20,72 г свинца. Что и в каком объеме выделилось на аноде?

*(Примечание. Термин «полный электролиз» означает, что электролизу подверглось все вещество, о котором идет речь в задаче).*

5. При полном электролизе водного раствора  $NiSO_4$  на катоде выделилось 58,7 г металла. Каков объем газа, выделившегося при этом на аноде (н.у.)? Какова массовая доля (в процентах) кислоты в полученном растворе, если ее объем 332,2 мл, а плотность 1,18 г /мл?

6. При полном электролизе 0,5 л водного раствора нитрата меди с плотностью 1,05 г/мл на аноде выделилось 1,68 л газа (н.у.). Определите массу вещества, выделившегося на катоде, и массовую долю (в процентах) вещества в исходном растворе.

## Тема 20. Комплексные соединения

Сложные по составу химические соединения, в которых можно выделить центральный атом (атом элемента-комплексообразователя) и связанные с этим атомом молекулы или ионы — так называемые лиганды, называют комплексными (координационными) соединениями. Вместо термина «комплексное соединение» часто используют более короткий термин «комплекс».

Центральный атом и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплексного соединения. При написании химической формулы эту его часть обычно заключают в квадратные скобки. Например, формулу комплексного соединения гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли) записывают как  $K_3[Fe(CN)_6]$  [в этом случае центральный атом — это атом железа(III), а лиганды — ионы  $CN^-$ ], а формулу комплексного соединения, образующегося при растворении амфотерного гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  в водном растворе гидроксида калия KOH — диакватетрагидроксиалюмината калия — как  $K[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ . Во втором случае в качестве лигандов, присоединенных к центральному атому — атому алюминия Al — выступают не только ионы  $OH^-$ , но и молекулы воды. Так как молекулы воды присоединены к атому Al через атом кислорода, формулу воды в данном случае обычно записывают не как  $H_2O$ , а в обратном порядке — как  $OH_2$ , т.е.  $K[Al(OH)_4(OH_2)_2]$ .

Те атомы, которые не связаны непосредственно с центральным атомом (находятся во *внешней сфере* комплексного соединения), указывают за пределами квадратных скобок, как это сделано в приведенных выше формулах для атомов калия.

Если в качестве лигандов в комплексных соединениях выступают молекулы воды, то комплексные соединения называют аквакомплексами, если молекулы аммиака — амминными

комплексами, если молекулы CO — карбонильными комплексами, если ионы  $\text{OH}^-$  — гидроксокомплексами.

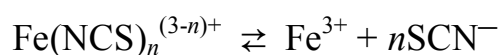
Входящие во внутреннюю координационную сферу лиганды могут занимать у центрального атома только одно координационное место (образовывать с центральным атомом одну полярную ковалентную связь). Такие лиганды называют *монодентатными* (от латинского *dens* — зуб). Монодентатные лиганды — это молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.

Другие лиганды, как, например, этилендиамин ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), занимают около центрального атома два места (в случае этилендиамина к центральному атому координированы два атома азота лиганда) и поэтому называются *бидентатными*. Существуют три-, тетра- и более дентатные лиганды. Дентатность некоторых лигандов меняется в зависимости от того, при каких условиях и с каким центральным атомом они образуют комплекс. Так, например, нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  в одних случаях ведет себя как монодентатный лиганд, а в других — как бидентатный. Надежный вывод о дентатности какого-либо лиганда в комплексном соединении можно получить, определив экспериментально структуру (строение) данного соединения

Общее число атомов лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом комплексного соединения - это *координационное число* центрального атома данного соединения. Координационное число может быть равно 2, 4, 6, 8, 12, может иметь и другие значения. Следует отметить, что число связей с другими атомами у центрального атома комплексного соединения часто значительно превышает число электронов на его внешнем (валентном) уровне.

В водной среде комплексные соединения могут диссоциировать на ионы, а могут и не диссоциировать. Равновесие при диссоциации комплексных соединений характеризуют через значение константы

диссоциации (чаще всего — через десятичный логарифм этой константы). Так, значение константы диссоциации ярко-красного комплексного соединения  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ , которое образуется при добавлении водного раствора роданида калия  $\text{KSCN}$  к водному раствору соли железа(III) (например,  $\text{FeCl}_3$ ),  $K_d$  значительно больше, чем бесцветного комплексного соединения, которое образует железо(III) с фторид-ионом  $K_d [\text{FeF}_{3+n}]^{n-}$ . Другими словами, роданидный комплекс железа менее устойчив в растворе и сильнее диссоциирует, чем фторидный комплекс. Поэтому при приливании к красному раствору роданида железа раствора  $\text{NaF}$  окраска раствора быстро исчезает. Возникающие за счет диссоциации на ионы роданидного комплекса:



ионы  $\text{Fe}^{3+}$  взаимодействуют с ионами  $\text{F}^-$  и образуют прочный бесцветный комплекс  $\text{FeF}_n^{(3-n)+}$ , который на ионы практически не диссоциирует. Именно поэтому и исчезает после добавления в раствор фторид-ионов ярко-красная окраска раствора роданида железа.

Общее число синтезированных к настоящему времени комплексных соединений огромно, вероятно, оно составляет несколько миллионов. Их широко используют в аналитической химии (в качественном и количественном анализе), в медицине, при очистке и разделении многих металлов. Так, к числу комплексных соединений принадлежат широко применяемые при определении присутствия в растворе ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  соответственно гексацианоферрат(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и гексацианоферрат(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .