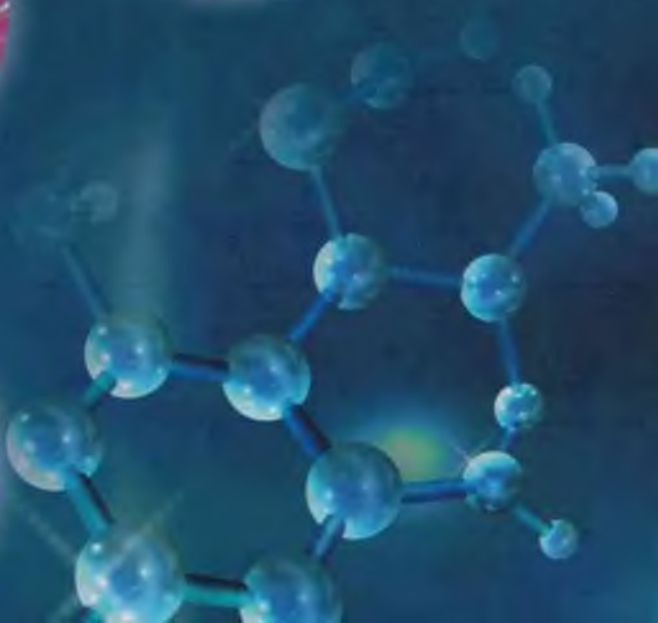


М.М. АГАГУСЕЙНОВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ



М.М. АГАГУСЕЙНОВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

*Допущено Министерством Образования
Азербайджанской Республики в качестве
учебника для студентов технических
высших учебных заведений*

БАКУ – 2010

ББК 24.1
УДК 546 (076.1)
М –658

Рецензенты:

М.Б. Бабанлы,
Доктор химических наук, профессор
(Бакинский Государственный Университет)

А.Н. Гурбанов,
Доктор химических наук, профессор
(Азербайджанский Государственный
Педагогический Университет)

Редактор:

Н.И.Салманова,
Кандидат химических наук, доцент
(Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия)

Минира Магомедали кызы Агагусейнова

**Теоретические основы общей химии – Учебник по химии для
студентов технических высших учебных заведений**
Баку, “Şərq-Qərb”, 2010 г. 312 стр.

Учебное пособие охватывает все основные разделы курса общей химии: строение вещества, химическая связь, основы химической термодинамики, основные закономерности химических реакций, растворы, окислительно-восстановительные реакции, электрохимические процессы. В книге особое внимание уделено биологической роли химических элементов и их соединений. Пособие предназначено для студентов технических ВУЗов.

Подписано к печати: 23.09.2010

Формат: 60x90 $\frac{1}{16}$

Физических печатных листов: 19,5 п.л.

Тираж: 300. Заказ: 317.

Книга отпечатана в типографии “Şərq-Qərb”

Баку, ул. Ашуга Алескера, 17.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В процессе подготовки химика-технолога общая и неорганическая химия является не только важной общеобразовательной дисциплиной, но и первой в ряду фундаментальных дисциплин, формирующих химика-технолога как специалиста. Только после изучения и усвоения курса общей и неорганической химии возможно дальнейшее углубление химических знаний в курсах аналитической, физической, коллоидной, органической химии и в специальных технологических дисциплинах.

Общая химия – является теоретическими основами химии и охватывает строение вещества, химическую термодинамику, химическую кинетику, равновесие, растворы, окислитель-восстановительные реакции и электрохимию.

Учебное пособие по химии для студентов инженерно-технических специальностей вузов составлено на основании многолетнего опыта преподавания курса химии коллективом кафедры общей и неорганической химии Азербайджанской государственной нефтяной академии и разработано на основании Государственного общеобразовательного стандарта и в соответствии с программой дисциплины «Химия».

Учебное пособие рассчитано на помощь студентам в изучении предмета общей химии, при выполнении лабораторных работ по курсу и для подготовки к сдаче зачетов и экзаменов; содержит примеры решений задач по основным темам курса и основные лабораторные работы.

Закреплению материала способствует решение задач и ответы на вопросы по данному разделу, которое завершается обязательным выполнением письменных контрольных работ по данной теме.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	6
2. СТРОЕНИЕ АТОМА	23
2.1. Строение электронных оболочек атомов различных химических элементов	23
2.2. Радиоактивность. Ядерные реакции	36
3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	41
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	52
4.1. Виды химической связи	53
4.2. Теория образования химической связи.....	67
4.3. Межмолекулярное взаимодействие	76
5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	96
6. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	111
6.1. Скорость химических реакций.....	111
6.2. Химическое равновесие	120
7. РАСТВОРЫ	125
7.1. Общие положения	125
7.2. Способы выражения концентрации растворов.....	129
7.3. Общие свойства растворов.....	140
7.4. Электролитическая диссоциация	145
7.5. Произведение растворимости и образование осадков.....	158
7.6. Гидролиз солей.....	164
8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	170
9. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	186
9.1. Стандартный электродный потенциал	186
9.2. Гальванический элемент и химические источники тока.....	194
9.3. Электролиз. Законы электролиза.....	201
9.4. Коррозия. Защита металлов от коррозии	213
10. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	223
Лабораторная работа №1	
Основные классы неорганических веществ.....	239
Лабораторная работа №2	
Определение эквивалента алюминия по водороду	246
Лабораторная работа №3	
Определение относительных атомных и молекулярных масс.....	249

Лабораторная работа №4	
Определение химической формулы вещества	252
Лабораторная работа №5	
Комплексные соединения.....	256
Лабораторная работа №6	
Тепловые эффекты химических реакций	258
Лабораторная работа №7	
Химическая кинетика и катализ.....	261
Лабораторная работа №8	
Зависимость скорости химической реакции от концентрации и температуры	264
Лабораторная работа №9	
Смещение химического равновесия обратимых реакций.....	267
Лабораторная работа №10	
Приготовление растворов и определение их концентраций.....	269
Лабораторная работа №11	
Электролитическая диссоциация.. водородный показатель	272
Лабораторная работа №12	
Ионные реакции обмена. гидролиз солей	275
Лабораторная работа №13	
Окислительно-восстановительные реакции (овр).....	277
Лабораторная работа №14	
Электролиз солей. коррозия металлов	280
Лабораторная работа №15	
Общие свойства металлов	281
Лабораторная работа №16	
Свойства s-элементов: бериллий, магний, кальций. жесткость воды.....	282
Лабораторная работа №17	
Свойства p-элементов: неметаллы. бор, углерод, кремний	285
Лабораторная работа №18	
Свойства p-элементов: неметаллы. азот, сера, галогены	287
Лабораторная работа №19	
Свойства p-элементов: металлы. алюминий, олово, свинец.....	291
Лабораторная работа №20	
Свойства d-элементов: медь, цинк, кадмий, ртуть.....	294
Лабораторная работа №21	
Свойства d-элементов: хром, марганец, железо.....	296
Приложение	300
Литература	312

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химия — одна из естественных наук о веществах, закономерностях их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры, а также об энергетике и кинетике этих процессов. В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических и более 20 млн. органических соединений.

Существующие представления о строении материи, о свойствах веществ и о природе химических и физических явлений базируются на атомно-молекулярном учении, основные положения которого были впервые изложены М.В.Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии». Согласно современной трактовке все вещества состоят из атомов или молекул, находящихся в непрерывном движении, между которыми существуют силы притяжения и отталкивания. Атомы способны существовать как в свободном состоянии, так и в соединениях с атомами того же самого или другого вида, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется их строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Сущность химических явлений состоит в перегруппировке атомов (без изменения состава их ядер), сопровождающейся разрывом химических связей в исходных веществах и образованием новых химических связей в продуктах реакций.

Изменение физического состояния веществ при парообразовании, плавлении, конденсации, кристаллизации и др. называют **физическими явлениями**.

Химический элемент (Э) – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. В настоящее время известны 113 эле-

ментов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем.

Атомное ядро – центральная часть атома, состоящая из Z протонов (1_1p) и N нейтронов (1_0n) в которой сосредоточена его основная масса. Относительные массы протона и нейтрона практически одинаковы и близки к 1 (индекс слева вверху), а элементарные электрические заряды у них разные соответственно $+1$ и 0 (индекс слева внизу).

Заряд ядра – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре и соответствует порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Сумма чисел протонов и нейтронов атомного ядра называется **массовым числом A** :

$$A = Z + N$$

Изотопы – разновидность одного и того же химического элемента с одинаковым числом протонов (зарядом ядер), но с различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Они обозначаются следующим образом: A_ZX . Нижний индекс характеризует количество протонов в ядре атома элемента, а верхний – массовое число, т.е. суммарное количество протонов и нейтронов.

Например: ${}^{29}_{29}\text{Cu}$ и ${}^{65}_{29}\text{Cu}$; ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ и ${}^{26}_{12}\text{Mg}$

Изотопы водорода имеют специальные символы и названия:

- протий ${}^1_1\text{H}$ (ядро состоит из одного протона);
- дейтерий ${}^2_1\text{D}$ (ядро состоит из одного протона и одного нейтрона);
- тритий ${}^3_1\text{T}$ (ядро состоит из одного протона и двух нейтронов).

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы.

Химическая формула – это условная запись состава

вещества с помощью **химических знаков** (предложены Й. Берцелиусом в 1814 г.) и **индексов** (цифр, стоящих справа внизу от символа, обозначающих число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле.

Примеры. а) Молекула карбоната кальция (CaCO_3) состоит из одного атома кальция (Ca), одного атома углерода (C) и трех атомов кислорода (O).

б) Молекула ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) состоит из трех атомов водорода (H), одного атома фосфора (P) и четырех атомов кислорода (O).

По своему составу все вещества подразделяются на простые и сложные.

Простые вещества состоят из атомов одного элемента, например, H_2 – водород, Cl_2 – хлор, P_4 – фосфор, S_8 – сера и т.д.

Некоторые химические элементы в свободном состоянии могут образовывать несколько простых веществ, различающихся по строению и свойствам. Например:

C – алмаз, графит, лонсдейлит (найден в метеоритах и получен искусственно), карбин (с цепочечным строением молекул), фуллерены (имеют сферические молекулы C_{60} , C_{70} и C_{84});

O – кислород, озон;

S – ромбическая, моноклинная и полимерная сера;

P – белый, красный и черный фосфор.

Это явление называется **аллотропией**, а различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, **аллотропическими видоизменениями** этого элемента.

Аллотропия вызывается двумя причинами:

1) различным числом атомов в молекуле (кислород O_2 и озон O_3);

2) образованием различных кристаллических форм (алмаз и графит).

Сложные вещества состоят из молекул, включающих атомы различных химических элементов (H_2O – вода; HCl – хлорово-

дородная (соляная) кислота; H_2SO_4 – серная кислота; Na_2O – оксид натрия; NaOH – гидроксид натрия и т.д.).

Международная атомная единица массы (а.е.м.) равна $1/12$ массы изотопа ^{12}C – основного изотопа природного углерода.

$$1 \text{ а.е.м.} = (1/12)m_{12\text{c}} = (1/12) \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Относительная атомная масса A_r химического элемента – безразмерная величина, равная отношению среднего значения масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности к $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C . Поэтому относительные атомные массы элементов, приводимые в периодической системе Д.И. Менделеева, отличаются от целочисленных значений.

$$A_r = m_{\text{ср}} / (m_{12\text{c}} \cdot 1/12),$$

где $m_{\text{ср}}$ – среднее значение масс всех изотопов данного элемента с учетом их процентного содержания в природе;

$m_{12\text{c}}$ – масса атома изотопа углерода ^{12}C .

Пример. Природный элемент хлор (атомный номер 17) состоит из двух изотопов – $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53%) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47%).

Отсюда относительная атомная масса элемента хлора равна

$$A_{r(\text{Cl})} = (0,7553 \cdot 35 + 0,2447 \cdot 37)/2 = 35,453$$

Абсолютная масса атома элемента $m_{\text{ср}}$ равна его относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.

$$A_{r(\text{Mg})} = 24,305$$

$$m_{\text{Mg}} = 24,305 \cdot 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,036 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса M_r – безразмерная

величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 массы атома углерода ^{12}C .

$$M_r = m_{\text{одной молекулы в-ва}} / (m_{^{12}\text{C}} \cdot 1/12).$$

Относительная молекулярная масса химического соединения равна сумме относительных атомных масс составляющих его атомов.

Примеры. а) Относительная молекулярная масса оксида бора (B_2O_3) равна:

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 2 \cdot A_r(\text{B}) + 3 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 10,810 + 3 \cdot 15,999 = 69,617$$

б) Относительная молекулярная масса безводных алюмокалиевых квасцов – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ равна:

$$M_{r\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 1 \cdot A_r(\text{K}) + 1 \cdot A_r(\text{Al}) + 1 \cdot 2 \cdot A_r(\text{S}) + 4 \cdot 2 \cdot A_r(\text{O})$$

$$M_{r\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 1 \cdot 39,098 + 1 \cdot 26,982 + 1 \cdot 2 \cdot 32,060 + 4 \cdot 2 \cdot 15,999 = 258,192$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м.

Количество вещества – это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является **моль**.

Моль (n) – количество вещества, содержащее столько структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода-12 (^{12}C).

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ (число или постоянная Авогадро, N_A). Постоянная Авогадро имеет размерность – моль $^{-1}$.

Масса 1 моля вещества называется его молярной массой (обозначается M , измеряется в г/моль). Она равна отношению массы вещества (m) к соответствующему количеству молей вещества n :

$$M = M_b / n$$

С помощью вышеприведенной формулы, зная молярную массу вещества M , можно вычислить количество молей вещества n :

$$n = m_b / M$$

Молярная масса вещества M численно равна его относительной молекулярной массе M_r , однако первая величина имеет размерность г/моль, а вторая – безразмерная.

$$M = N_A m_{\text{одной молекулы в-ва}} = N_A M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) M_r = M_r$$

Это означает, что, если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на г). Например, уравнение реакции: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$, означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора с образованием двух молекул хлорида натрия или, что одно и то же, два моля натрия реагируют с одним молем хлора с образованием двух молей хлорида натрия.

Пример. Сколько атомов содержится в 12,708 г меди (Cu)?

Атомная масса меди (A_{Cu}) равна 63,54 г/моль. Определяем количество молей вещества в 12,708 г меди:

$$n_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / A_{\text{Cu}} = 12,708 \text{ г} / 63,54 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}$$

Определим число структурных единиц (атомов Cu), используя постоянную Авогадро (N_A):

$$N_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \cdot N_A = 0,2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,2 \cdot 10^{23} \text{ атомов.}$$

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ

(М.В.Ломоносов, 1748 г.; А.Л. Лавуазье, 1789 г.): масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе продуктов реакции.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка, т.е. химическое превращение – это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получают молекулы продуктов реакции. Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой в то время понимали величину, характеризующую количество материи.

В начале 20 века формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности (А. Эйнштейн, 1905 г.), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия ΔE связана с увеличением его массы Δm соотношением:

$$\Delta E = \Delta m c^2,$$

где c – скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Так как 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г, а энергетические эффекты химических реакций находятся в пределах 10-1000 кДж на единицу количества вещества, то величина Δm практически не может быть измерена и ей можно пренебречь. Это соотношение значимо для ядерных реакций, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в химических реакциях.

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

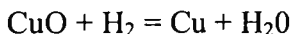
В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитанной. Выходом реакции (h) называют отношение реальной массы продукта ($m_{\text{практ}}$) к теоретически возможной ($m_{\text{теор}}$), выраженное в долях единицы или в процентах.

$$h = (m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}}) 100\%.$$

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, его в расчетах принимают за 100% (количественный выход).

Пример. Сколько г меди (Cu) образуется при восстановлении 8 г ее оксида (CuO) водородом (H₂), если выход продуктов реакции составил 82% от теоретического?

Решение. Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции:



Молярная масса CuO равна $64 + 16 = 80$ г/моль.

При восстановлении 80 г (1 моль) CuO образуется 64 г (1 моль) Cu.

При восстановлении 8 г CuO образуется x г Cu.

$$x = (8 \cdot 64) / 80 = 6,4 \text{ г.}$$

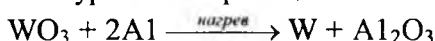
Определим, сколько граммов меди образуется при 82% выходе продукта:

При 100% выходе (теоретическом) образуется 6,4 г Cu. При 82% выходе (практическом) образуется x г Cu.

$$x = (6,4 \cdot 82) / 100 = 5,25 \text{ г.}$$

Пример. Определите практический выход реакции получения вольфрама (W) методом алюминотермии, если из 33,14 г концентрата руды, содержащей оксид вольфрама (WO₃) и невосстанавливающиеся примеси (массовая доля примесей $w = 0,3$ или 30%), было получено 12,72 г металла.

Решение. Напишем уравнение реакции:



Определим массу WO₃ в 33,14 г концентрата руды:

$$w_{WO_3} = 1,0 - 0,3 = 0,7 \text{ (или 70\%)}$$

$$m_{WO_3} = w_{WO_3} \cdot m_{\text{руды}} = 0,7 \cdot 33,14 = 23,2 \text{ г}$$

Определим теоретический выход вольфрама в результате восстановления 23,2 г WO_3 порошком алюминия:

Молярная масса WO_3 равна $184 + 16 \cdot 3 = 232$ г/моль. По уравнению реакции из 232 г (1 моль) WO_3 образуется 187 г (1 моль) W.

Из 23,2 г WO_3 , содержащегося в 33,4 г концентрата руды, образуется x г W.

$$x = (23,2 \cdot 187) / 232 = 18,7 \text{ г W.}$$

Рассчитаем практический выход вольфрама:

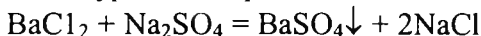
18,7 г W образуется при 100% выходе (теоретическом),

12,72 г W составляют y% от теоретического выхода

$$y = (12,72 \cdot 100) / 18,7 = 68\%.$$

Пример. Сколько г осадка сульфата бария ($BaSO_4$) образуется при сливании растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария ($BaCl_2$) и 18,0 г сульфата натрия (Na_2SO_4)?

Решение. Напишем уравнение реакции:



Расчет массы продукта реакции следует вести по исходному веществу, взятому в недостатке (меньшее количество молей).

Предварительно определим, какое из двух исходных веществ находится в недостатке.

Молярная масса $BaCl_2$ равна $137 + 2 \cdot 35,5 = 208$ г/моль.

Молярная масса Na_2SO_4 , равна $2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 132$ г/моль.

Количество молей реагентов (л), взятое для получения осадка, будет составлять:

$$n_{BaCl_2} = m_{BaCl_2} / M_{BaCl_2} = 20,8 / 208 = 0,1 \text{ моль}$$

$$n_{Na_2SO_4} = m_{Na_2SO_4} / M_{Na_2SO_4} = 18,0 / 132 = 0,136 \text{ моль.}$$

Следовательно, Na_2SO_4 взят в избытке, и дальнейшие вычисления следует вести по взятому в недостатке $BaCl_2$, который в данной реакции прореагирует полностью.

Определим количество г выпавшего осадка BaSO_4 .

Молярная масса BaSO_4 равна $137 + 32 + 4 \cdot 16 = 233$ г/моль.

Из 208 г (1 моль) BaCl_2 образуется 233 г (1 моль) BaSO_4 ;

Из 20,8 г (0,1 моль) BaCl_2 образуется y г (0,1 моль) BaSO_4

$$y = (233 \cdot 20,8) / 208 = 23,3 \text{ г.}$$

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА (Ж. Пруст, 1808 г.): все индивидуальные химические вещества имеют постоянный качественный и количественный состав и определенное химическое строение независимо от способа получения.

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Пример. CuS – сульфид меди, $m_{\text{Cu}} : m_{\text{S}} = A_{\text{Cu}} : A_{\text{S}} = 64 : 32 = 2 : 1$.

Чтобы получить сульфид меди (CuS), необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2:1. Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке. Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, которая не вступила в химическую реакцию.

Массовая доля элемента (w_r) показывает, какую часть составляет масса данного элемента от всей массы вещества:

$$w_r = (nA_{r(z)})/M_r,$$

где n – число атомов;

$A_{r(z)}$ – относительная атомная масса элемента;

M_r – относительная молекулярная масса вещества.

Зная количественный элементный состав соединения, можно следующим образом установить его простейшую молекулярную формулу:

1. Обозначают формулу некоторого соединения с относительной молекулярной массой M , состоящего, например, из трех элементов, как $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$.

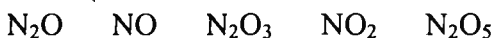
2. Рассчитывают отношение $x : y : z$ через массовые доли элементов:

$$\begin{aligned}w_A &= (x A_{r(A)}) / M_r & x &= (w_A M_r) / A_{r(A)} \\w_B &= (y A_{r(B)}) / M_r & y &= (w_B M_r) / A_{r(B)} \\w_C &= (z A_{r(C)}) / M_r & z &= (w_C M_r) / A_{r(C)} \\x : y : z &= (w_A / A_{r(A)}) : (w_B / A_{r(B)}) : (w_C / A_{r(C)})\end{aligned}$$

3. Найденные числа делят на наименьшее их значение и затем приводят к целочисленному соотношению между x , y и z .

4. Записывают формулу соединения.

ЗАКОН КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ (Д. Дальтон, 1803 г.): если два химических элемента образуют между собой несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходится такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа.



Числа атомов кислорода в молекулах этих соединений, входящиеся на два атома азота, относятся между собой, как 1:2:3:4:5.

СОБЛЮДЕНИЕ ЗАКОНОВ ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА И КРАТНЫХ ОТНОШЕНИЙ

В отличие от закона сохранения массы, законы постоянства состава и кратных отношений не являются всеобщими. В связи с открытием изотопов выяснилось, что соотношение между массами элементов, входящих в состав данного вещества, постоянно лишь при условии постоянства изотопного состава этих элементов. При изменении изотопного состава элементов меняется и массовый состав соединений. Например, тяжелая вода H_2O содержит ~20% изотопа водорода, а обычная вода H_2O – только 11%.

В начале XX века Н.С. Курнаков, изучая сплавы металлов,

обнаружил наличие в них соединений переменного состава, в которых на единицу массы одного элемента приходится разная масса другого элемента. Например, в сплаве таллия (Tl) с висмутом (Bi) на одну единицу массы Tl приходится от 1,24 до 1,82 единиц массы Bi.

Впоследствии было установлено, что соединения переменного состава встречаются не только в сплавах металлов, но и среди других твердых тел: оксидов, соединений металлов с серой, азотом, углеродом, водородом и т.д. Так, например, в диоксиде титана TiO_2 на одну единицу массы титана может приходиться от 0,65 до 0,67 единиц кислорода, что соответствует формуле $TiO_{0,9-2,0}$.

По предложению Н.С. Курнакова вещества немолекулярного строения (с атомной, ионной или металлической решеткой), состав которых не постоянен и зависит от условий их получения, названы *бертоллидами*. Вещества молекулярного строения (состоящие из молекул), имеющие постоянный состав, названы *дальтонидами*.

В связи с наличием соединений переменного состава в современную формулировку закона *постоянства состава* следует внести уточнение.

Состав соединений с молекулярной структурой является постоянным независимо от способа их получения, в отличие от соединений с немолекулярной структурой.

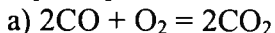
Если не соблюдается закон постоянства состава, т.е. два элемента образуют друг с другом соединения переменного состава, то в этом случае не соблюдается и закон кратных отношений.

ЗАКОН ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ (Гей-Люссак, 1808 г.): объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа.

Следствие: стехиометрические коэффициенты в уравнениях

химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества.

Примеры.



При окислении двух объемов оксида углерода CO одним объемом кислорода O₂ образуются 2 объема диоксида углерода CO₂, т.е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на 1 объем.



При синтезе аммиака NH₃ из азота N₂ и водорода H₂ один объем азота реагирует с тремя объемами водорода, при этом образуются 2 объема аммиака, таким образом, объем исходной газообразной реакционной смеси уменьшится в 2 раза.

ЗАКОН АВОГАДРО (1811 г.). В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул.

Закон справедлив только для газообразных веществ.
Следствия:

1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы;

2. При нормальных условиях (0⁰С = 273 К, 1 атм = 101,3 кПа) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Пример. Согласно экспериментальным данным 1 л водорода H₂ имеет массу 0,0899 г, а 1 л кислорода O₂— 1,4289 г. Вычислить объемы, занимаемые 1 молем каждого из этих газов при нормальных условиях.

Решение.

Молярная масса H₂ равна $2 \cdot 1 = 2$ г/моль.

Молярная масса O₂ равна $2 \cdot 16 = 32$ г/моль.

Составим соответствующие пропорции и найдем искомые объемы моля этих газов x и y.

0,0899 г H_2 занимает объем 1 л.

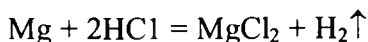
2 г (1 моль) H_2 занимает объем x л $x = 2/0,0899 = 22,4$ л.

1,4289 г O_2 занимает объем 1 л.

32 г (1 моль) O_2 занимает объем y л $y = 32/1,4289 = 22,4$ л.

Пример. Какой объем водорода (H_2) при нормальных условиях выделится при растворении 4,8 г магния (Mg) в избытке хлороводородной (соляной) кислоты HCl ?

Решение.



При растворении 24 г (1 моль) Mg в HCl выделится 22,4 л (1 моль) H_2 .

При растворении 4,8 г Mg в HCl выделится x л H_2 .

$$x = (4,8 \cdot 22,4) / 24 = 4,48 \text{ л } H_2.$$

Пример. 3,17 г хлора (Cl_2) занимают при нормальных условиях объем, равный 1 л. Вычислите по этим данным молярную массу хлора.

Решение. Находим массу 22,4 л хлора: 1л Cl_2 имеет массу 3,17 г, 22,4 л (1 моль) Cl_2 имеют массу x г.

$$x = 3,17 \cdot 22,4 = 71 \text{ г}$$

Следовательно, молярная масса хлора – 71 г/моль.

ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ (И. Рихтер, 1809 г.). Из закона постоянства состава следует, что химические элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных и массовых соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия *эквивалента, количества вещества эквивалентов и молярной массы эквивалентов вещества*.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая способна замещать, присоединять, высвободить или просто быть равноценной одному иону водорода в кислотнo-основных и ионно-обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Масса одного моля эквивалентов вещества называется **молярной массой эквивалентов** $M_{\text{Э}}$, г/моль. Она показывает, сколько граммов вещества при химических превращениях соответствует (прямо или косвенно) 1 г водорода (H_2) или 8 кислорода (O_2).

Таким образом, молярная масса эквивалентов водорода (H_2) равна 1 г/моль, а кислорода (O_2) – 8 г/моль.

Отметим, что многие элементы способны образовывать несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент одного и того же элемента и его молярная масса эквивалентов в зависимости от состава образующихся веществ имеют различные значения. Молярная масса эквивалентов для различных веществ может быть рассчитана по следующим формулам:

$M_{\text{Эосн.}} = M_{\text{осн.}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксидных групп}$

$M_{\text{Экисл.}} = M_{\text{кисл.}} / \text{число замещаемых в реакции ионов водорода}$

$M_{\text{Эсоли.}} = M_{\text{соли}} = \text{произведение числа катионов на их заряды}$

$M_{\text{Эокисл./восст.}} = M_{\text{окисл./восст.}} / \text{количество принятых (отданных) электронов}$

где M – молярная масса соответствующего вещества.

Примеры. Определить молярную массу эквивалентов гидроксида цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), серной кислоты (H_2SO_4) и хлорида натрия (NaCl).

Решение.

а) Молярная масса $\text{Zn}(\text{OH})_2$ равна $65,4 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 1 = 99,4$ г/моль.

Так как в молекуле $\text{Zn}(\text{OH})_2$ имеются две гидроксидные группы (OH), то в случае замещения в реакции одной из них молярная масса эквивалентов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ будет равна $99,4 / 2 = 49,7$ г/моль, а двух – $99,4 / 1 = 99,4$ г/моль.

б) Молярная масса H_2SO_4 равна $2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$ г/моль.

Так как в молекуле H_2SO_4 имеются два атома водорода, то молярная масса эквивалентов H_2SO_4 в случае замещения одного из них будет равна $98 / 2 = 49$ г/моль, а двух – $98 / 1 = 98$ г/моль.

в) Молярная масса NaCl равна $23 + 35,5 = 58,5$ г/моль.

Так как в этой соли один катион Na^+ и его заряд равен +1, то молярная масса эквивалентов NaCl равна $58,5 / (1 \cdot 1) = 58,5$ г/моль, т.е. молярной массе этого вещества.

Следует различать два понятия – **количество вещества и масса вещества**, в том числе, и для эквивалентов. Понятие молярной массы эквивалентов было рассмотрено выше. Второе понятие может быть сформулировано следующим образом: количество вещества эквивалентов (n_3 , моль) есть отношение массы вещества ($m_в$, г) к молярной массе эквивалентом (M_3)

$$n_3 = m_в / M_3,$$

Один моль вещества эквивалентов содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц эквивалентов.

Введение в химию понятия эквивалент позволило сформулировать закон, названный **законом эквивалентов**.

Вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам.

При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов.

Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны их молярным массам (объемам) эквивалентов.

$$\frac{m_{R1}}{m_{B1}} = \frac{M_{Э1}}{M_{Э2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{R1}}{m_{B1}} = \frac{V_{Э1}}{V_{Э2}}$$

Пример. Определить молярную массу эквивалентов магния (Mg), если при сгорании 4,6 г Mg на воздухе образуется 7,6 г оксида магния (MgO).

Решение.

В 7,6 г MgO на долю кислорода приходится $7,6 - 4,6 = 3$ г. В соответствии с законом эквивалентов:

$$m_{\text{Mg}} / m_{\text{O}} = M_{\text{Э(Mg)}} / M_{\text{Э(O)}}$$

$$4,6 / 3 = M_{\text{Э(Mg)}} / 8$$

$$M_{\text{Э(Mg)}} = (4,6 \cdot 8) / 3 = 12,15 \text{ г/моль.}$$

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химические свойства любого элемента в периодической системе Д.И. Менделеева определяются строением его атома. В химических реакциях ядра атомов не претерпевают изменений, изменяется лишь строение их наружных (внешних) электронных оболочек. С исторической точки зрения, теория строения атома последовательно разрабатывалась Э. Резерфордом, Н. Бором, Л. де Бройлем, Э. Шредингером и т.д.

Первую, так называемую планетарную модель строения атома, предложил в 1911 г. Э. Резерфорд. Ее основные положения:

Атомы химических элементов имеют сложное внутреннее строение.

В центре атома находится положительно заряженное ядро, состоящее из протонов и нейтронов, и занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре.

Вокруг ядра по замкнутым орбитам движутся электроны, имеющие массу покоя $1/1823$ а.е.м. ($9,1 \cdot 10^{-28}$ г) и отрицательный элементарный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Их число равно заряду ядра, поэтому атом в целом электронейтрален.

Однако предложенная модель противоречила классической электродинамике, так как система вращающихся вокруг ядра электронов не может быть устойчивой. В этой модели электрон из-за непрерывного излучения энергии должен был бы упасть на ядро, что неминуемо привело бы к разрушению атома. Между тем атомы являются устойчивыми системами. Эти противоречия частично разрешил Н.Бор, разработавший в 1913 г. новую модель строения атома, в основу которой он положил особые

постулаты, связав их, с одной стороны, с законами классической механики, и, с другой стороны, с квантовой теорией излучения энергии М.Планка.

Согласно модели Н. Бора, электроны в атомах вращаются вокруг ядра не по любым, а только по разрешенным стационарным круговым орбитам (оболочкам) и при этом не излучают электромагнитной энергии. Каждая оболочка имеет строго определенный энергетический уровень. Когда электрон находится на первой к ядру орбите, то он обладает наименьшей энергией и находится в основном состоянии. Если электрон находится на других оболочках, характеризующихся большей энергией, то он находится в возбужденном состоянии. Переход электрона с одной оболочки на другую возможен только при поглощении или испускании кванта электромагнитного излучения ($h\nu$) с энергией (ΔE), равной разности энергий уровней, между которыми перемещается электрон (**закон Планка**):

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu,$$

где $\nu = c / \lambda$ – частота электромагнитного излучения;

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж с – постоянная Планка;

c – скорость света;

λ – длина волны электромагнитного излучения.

Итак, при переходе электрона из одного состояния в другое энергия выделяется или поглощается дискретно отдельными квантами, что объясняет происхождение линейчатых атомных спектров. Предложенная Н. Бором теория была применена к расчету радиусов возможных стационарных орбит (оболочек) электронов в атоме водорода в соответствии с электронными переходами на дискретные свободные уровни (рис. 2.1) на основании экспериментально полученного линейчатого оптического спектра поглощения его атомов (рис. 2.2).

Модель Бора не могла объяснить особенности спектров многоэлектронных атомов элементов, более сложных, чем атом водорода. Позднейшие исследования показали, что электрон имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу и ему

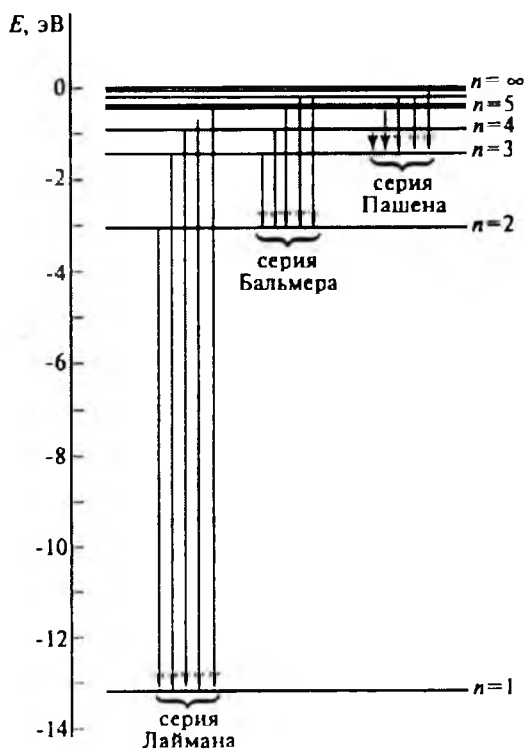


Рис. 2.1. Схема энергетических уровней и квантовые переходы атома водорода



Рис. 2.2. Атомный спектр водорода

следует приписать определенную длину волны, которая зависит от его энергии. Это положение, выдвинутое Л. де Бройлем в 1924 г., легло в основу квантовой механики, методы которой в настоящее время используются для расчета свойств атомов, молекул и состоящих из них твердых тел. Л. де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны электрона (λ) или любой другой микрочастицы, в том числе фотона, с их массой (m) и скоростью (v):

$$\lambda = h/(mv).$$

Для квантовомеханического описания поведения электрона применяют **уравнение Э. Шредингера** (1926 г.) – дифференциальное уравнение в частных производных для функции состояния или волновой функции $\psi(x, y, z)$ (пси-функции). В простейшем случае оно может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

где h – постоянная Планка;

m – масса электрона;

U и E – потенциальная и полная энергия электрона;

x, y, z – координаты электрона в пространстве;

ψ – волновая функция.

Определить точно энергию и положение электрона одновременно невозможно, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается волновой функцией ψ , которая характеризует амплитуду стоячей волны, как функцию координат электрона (x, y, z). **Орбиталью** называется область пространства, в котором

наиболее вероятно нахождение электрона, движущегося относительно ядра. Вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства с величиной 95% выражается произведением $\psi^2 dV$, где $dV = dx \cdot dy \cdot dz$. Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение этого заряда в пространстве, получившее название электронного облака, плотность которого пропорциональна квадрату волновой функции.

Благодаря волновым свойствам электроны в атоме могут иметь только строго определенные значения энергии, которые зависят от расстояния до ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии, образуют отдельные энергетические уровни или электронные оболочки, которые, в свою очередь, подразделяются на s-, p-, d- и подуровни или подоболочки, число которых соответствует номеру уровня.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ

Каждая электронная орбиталь в атоме (иначе атомная орбиталь, АО) это геометрическое понятие, которое можно описать с помощью трех квантовых чисел: главного (n), орбитального (ℓ) и магнитного (m_l), характеризующих движение электрона в пространстве. Однако, как показало изучение атомных спектров, для полного отображения свойств электронов трех квантовых чисел недостаточно. Каждый электрон обладает также собственным механическим моментом движения, характеризующимся спиновым квантовым числом (m_s или s). Таким образом, состояние электрона в атоме может быть полностью описано четырьмя указанными квантовыми числами.

Главное квантовое число (n) определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Оно принимает значения целых чисел ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода периодической

системы элементов Д.И. Менделеева. Чем больше значение n , тем выше энергетический уровень электронных оболочек, получивших буквенные обозначения К, L, М, N и далее в порядке латинского алфавита. Каждой оболочке соответствует свое квантовое число n : для К оболочки $n = 1$, для L оболочки $n = 2$, для М оболочки $n = 3$ и т.д.

Максимальное число электронов, способное находиться на данной оболочке, не более $2n^2$ (см. табл. 2.1.).

Из периодической системы Д.И. Менделеева для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома, и какой энергетический уровень является внешним.

Пример. Элемент кадмий Cd расположен в пятом периоде, значит $n = 5$. В его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$); внешним будет пятый энергетический уровень ($n = 5$).

Таблица 2.1. Максимальное число электронов на оболочках с n от 1 до 4

Период таблицы Д.И. Менделеева	Оболочка	Квантовое число n	Максимальное число электронов
1	К	1	2
2	L	2	8
3	M	3	18
4	N	4	32

Орбитальное квантовое число (ℓ) характеризует геометрическую форму орбитали. Принимает значение целых чисел от 0 до $(n - 1)$. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы (см. рис. 2.3).

Набор орбиталей с одинаковыми значениями n называется энергетическим уровнем с одинаковыми n и ℓ – подуровнем.

Для $\ell = 0$ s-подуровень, s-орбиталь – форма орбитали сфера;

$\ell = 1$ p-подуровень, p-орбиталь – форма орбитали гантель;

$\ell=2$ d-подуровень, d-орбиталь – орбиталь сложной формы;

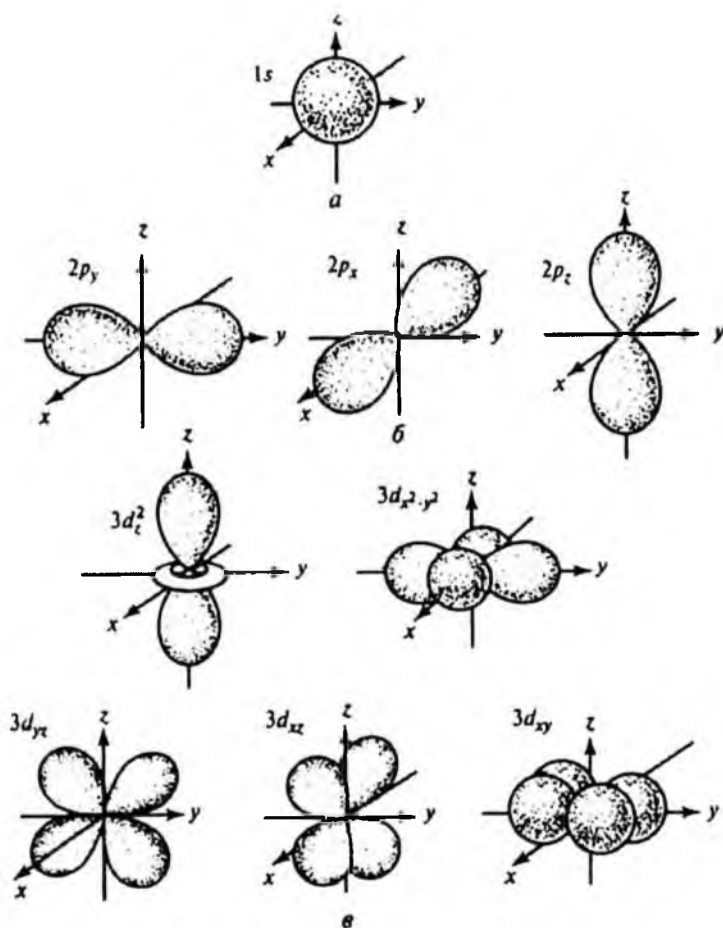


Рис. 2.3. Формы электронных облаков различных атомных орбиталей: s-орбитали (а), р-орбитали (б) и d-орбитали (в).

$\ell=3$ f-подуровень, f-орбиталь – орбиталь еще более сложной формы.

На первом энергетическом уровне ($n=1$) орбитальное

квантовое число ℓ принимает единственное значение $\ell=(n-1) = 0$. Форма орбитали – сферическая; на первом энергетическом уровне только один подуровень – $1s$.

Для второго энергетического уровня ($n=2$) орбитальное квантовое число может принимать два значения: $\ell = 0$, s -орбиталь – сфера большего размера, чем на первом энергетическом уровне; $\ell = 1$, p -орбиталь – гантель. Таким образом, на втором энергетическом уровне имеются два подуровня – $2s$ и $2p$.

Для третьего энергетического уровня ($n=3$) орбитальное квантовое число ℓ принимает три значения: $\ell=0$, s -орбиталь – сфера большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $\ell=1$, p -орбиталь – гантель большего размера, чем на втором энергетическом уровне; $\ell=2$, d -орбиталь сложной формы. Таким образом, на третьем энергетическом уровне могут быть три энергетических подуровня – $3s$, $3p$ и $3d$.

Аналогичные рассуждения могут быть проведены и для последующих уровней.

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует положение электронной орбитали в пространстве и принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $(2\ell + 1)$ энергетически равноценных ориентации в пространстве.

Для s -орбитали ($\ell=0$) такое положение одно и соответствует $m_l=0$. Сфера не может иметь разные ориентации в пространстве.

Для p -орбитали ($\ell=1$) – три равноценные ориентации в пространстве ($2\ell + 1 = 3$): $m_l = -1, 0, +1$.

Для p -орбитали ($\ell=2$) – пять равноценных ориентации в пространстве ($2\ell + 1 = 5$): $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

Для f -орбитали ($\ell=3$) – семь равноценных ориентации в пространстве ($2\ell + 1 = 7$): $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Таким образом, на s -подуровне – 1, на p -подуровне – 3, на d -подуровне – 5 и на f -подуровне – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует

собственный механический момент движения электрона. Проекция этого момента количества движения электрона на избранное направление (например, ось z) и является спиновым квантовым числом или спином. Это число принимает только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением.

Зная главное квантовое число n , легко рассчитать, сколько электронов может находиться на том или ином подуровне, и оценить форму возможных орбиталей. В качестве примера в табл. 2.2 приведен расчет числа электронов для первых трех уровней атома.

ПРИНЦИПЫ ЗАПОЛНЕНИЯ ОРБИТАЛЕЙ

1. **Принцип Паули** (1925 г.). В атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n , ℓ , m , m_s) были бы одинаковы, т.е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

2. **Принцип наименьшей энергии и правило Клечковского.** Согласно этому принципу электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке увеличения их энергии, начиная с наименьшей. Последовательность возрастания энергий орбиталей можно определить с помощью правила Клечковского. Увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел ($n + \ell$), а при одинаковом значении ($n + \ell$) в порядке возрастания числа n . Соответственно этому правилу энергия орбиталей возрастает в ряду:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s$ и. т.д.

Таблица 2.2. Максимальное количество электронов на каждом подуровне для первых трех уровней атома

Уровень N	Подуровень $\ell = n-1$	Орбитали $m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, \ell$	Спин $m_s = \pm 1/2$	Максимальное число электронов подуровня	Максимальное число электронов уровня
K(n=1)	s ($\ell=0$)	0	+ 1/2,-1/2	2	2
L(n = 2)	s ($\ell=0$)	0	+ 1/2,-1/2	2	8
	p ($\ell=1$)	-1	+ 1/2,-1/2	6	
		0	+ 1/2,-1/2		
1		+ 1/2,-1/2			
M(n=3)	s ($\ell=0$)	0	+ 1/2,-1/2	2	18
	p ($\ell=1$)	-1	+1/2,-1/2	6	
		0	+ 1/2,-1/2		
		1	+ 1/2,-1/2		
	d ($\ell=2$)	-2	+ 1/2,-1/2	10	
		-1	+1/2,-1/2		
		0	+ 1/2,-1/2		
1		+ 1/2,-1/2			
	2	+ 1/2,-1/2			

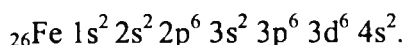
3. Правило Гунда (1927 г.). Атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня, т.е. суммарное спиновое число должно быть максимальным. В соответствии с этим правилом заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данной подоболочке, их заполнение продолжается вторыми электронами с противоположными спинами.

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТА

Запись, отражающая распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням, называется

электронной конфигурацией этого элемента. Она может быть приведена как для основного (невозбужденного), так и возбужденного состояния атома. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число (n), буквами – подоболочки (s-, p-, d- или f-), а число электронов в данной подоболочке – степенью над их буквенными обозначениями. При составлении электронных конфигураций элементов учитывают вышеизложенные принципы заполнения орбиталей (принцип Паули, правила Клечковского и Гунда).

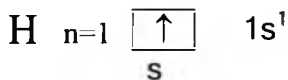
Пример. Элемент железо (Fe) находится в четвертом периоде периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Так как его порядковый номер 26, то он имеет 26 электронов, распределенных по четырем энергетическим уровням и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей, получим соответствующую железу электронную конфигурацию:



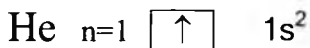
Очень часто структуру электронных оболочек изображают с помощью энергетических или квантовых ячеек – это так называемые графические электронные формулы. Каждая атомная орбиталь (АО) в данном случае условно обозначается в виде клеточки □. Для s-подоболочки имеется одна АО □, для p-подоболочки – три АО □□□, для d-подоболочки – пять АО □□□□□, для f-подоболочки – семь АО □□□□□□□. Свободная клетка обозначает свободную орбиталь, которую могут занимать электроны при возбуждении атома.

Электроны обозначаются стрелками – ↑ или ↓, направление стрелки указывает направление его спина. Электроны с разными спинами обозначаются противоположно направленными стрелками ↑↓. На каждой орбитали не может быть двух электронов с одинаковыми спинами, т.е. допускается заполнение ↑↓ и не допускается заполнение ↑↑ или ↓↓

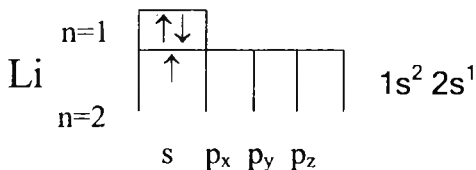
Рассмотрим строение электронных оболочек атомов элементов, расположенных в начале периодической системы Д.И. Менделеева. В атоме водорода единственный электрон находится на s-подуровне первого уровня.



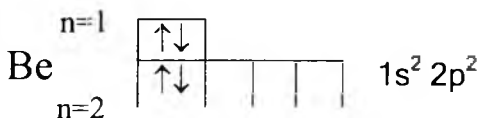
На первом уровне помещается не более двух электронов, поэтому следующий за водородом инертный элемент гелий имеет завершённую электронную оболочку.



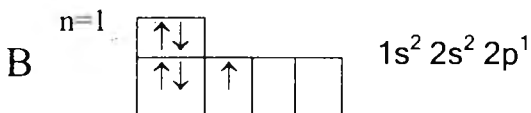
В соответствии с принципом Паули третий электрон в атоме лития поступает на s-подуровень второго уровня.



Застройка этого подуровня заканчивается в атоме бериллия.

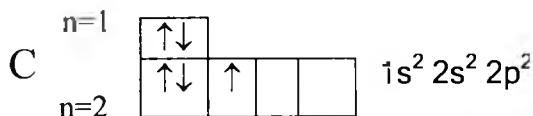


Пятый электрон атома бора занимает первую из трех орбиталей 2p-подуровня.

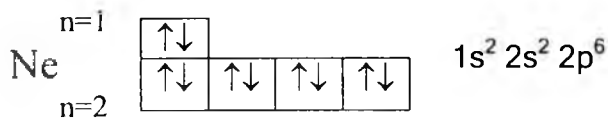


$$n=2$$

В пределах каждого подуровня электроны стремятся занять наибольшее число орбиталей. В соответствии с этим в электронной оболочке атома углерода заняты две орбитали 2p-подуровня (правило Гунда).



Атом неона с $Z=10$ содержит максимальное число электронов (8) на втором уровне. Благодаря высокой устойчивости завершенной электронной оболочки неон химически инертен.



В атомах третьего периода орбитали заполняются аналогично второму периоду.

Четвертый же период начинается не с заполнения 3d-подуровня, а 4s- и только потом заполняется 3d-, начиная со скандия. После завершения построения 3d- и 4s-подуровней заполняется 4p-подуровень внешнего слоя у шести последних элементов этого периода. В этом периоде у элементов хрома (№24) и меди (№29) наблюдается самопроизвольный переход одного электрона с внешнего 4s –подуровня на энергетически более выгодный 3d-подуровень. Это явление получило название «провала» или «проскока» электрона.

У элементов пятого периода происходит аналогичное заполнение электронами уровней и подуровней, как и в четвертом периоде. У рубидия и стронция 5s-состояние оказывается более выгодным, чем 4d-состояние. Заполнение 4d-подоболочки на-

чинается с иттрия (Y, №39); 4f-орбитали остаются свободными вплоть до церия (№58), находящегося в шестом периоде. Начиная с церия, заполняются 4f-орбитали (лантаноиды).

Другая группа из 14 элементов (актиноидов) с достраивающимися 5f-орбиталями располагается в седьмом периоде.

В зависимости от того, какой подуровень последним заполняется электронами, все элементы делятся на 4 типа:

1. s-элементы; заполняется электронами s-подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые 2 элемента каждого периода.

2. p-элементы; заполняется электронами p-подуровень внешнего уровня. Это последние 6 элементов каждого периода (кроме первого и седьмого).

3. d-элементы; заполняется электронами d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем подуровне остаются 1 или 2 электрона. К ним относятся элементы вставных декад больших периодов, расположенные между s- и p-элементами (их также называют переходными элементами).

4. f-элементы; заполняется электронами f-подуровень третьего снаружи подуровня, а на внешнем уровне остаются 2 электрона.

2.2. РАДИОАКТИВНОСТЬ. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Ядра атомов с несбалансированным числом протонов и нейтронов при определенных условиях могут превращаться в ядра других химических элементов.

Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц, ядер или жесткого рентгеновского электромагнитного излучения (γ -квантов).

Радиоактивность, проявляемая природными изотопами элементов, называется естественной радиоактивностью.

Самопроизвольный распад ядер атомов описывается уравнением:

$$m_t = m_0 e^{-\lambda t}$$

где m_t и m_0 – массы изотопа в момент времени t и в начальный момент времени;

t – время, прошедшее после начала распада ядер атомов изотопа;

λ – постоянная радиоактивного распада, равная $0,693 / T_{1/2}$ ($T_{1/2}$ – период полураспада, который является постоянной величиной для данного изотопа, показывающей, за какое время распадается половина ядер всех его атомов).

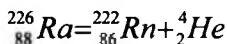
ОСНОВНЫЕ ВИДЫ РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА

1. **α -Распад:** этот вид радиоактивного распада происходит преимущественно у тяжелых ядер и сопровождается выделением потока положительно заряженных ядер атома гелия ${}^4_2\text{He}$ (α -частиц) со скоростью 20000 км/с. При этом заряд Z исходного ядра уменьшается на 2 единицы (в единицах элементарного заряда), а массовое число A – на 4 единицы (в атомных единицах массы),

$$Z' = Z - 2$$

$$A' = A - 4$$

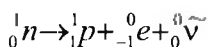
т.е. образуется атом элемента, смещенного в таблице периодической системы Д.И. Менделеева на две клетки влево от исходного радиоактивного элемента с массовым числом меньшим на 4 единицы (правило Содди-Фаянса).



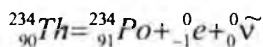
2. **β -Распад:** Существуют два типа β -распада: с излучением

электронов (β^- -распад) и позитронов (β^+ -распад). Электрон имеет заряд -1 и обозначается ${}_{-1}^0e$, а позитрон имеет заряд $+1$ и обозначается ${}_{+1}^0e$. Обе эти частицы имеют практически нулевую массу.

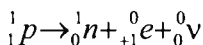
а) β^- -распад происходит преимущественно у сравнительно богатых нейтронами ядер. При этом нейтрон ядра распадается на протон, электрон и антинейтрино (${}^0_0\bar{\nu}$) с нулевым зарядом и массой.



При β^- -распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1 . Поэтому атом образовавшегося химического элемента смещается в таблице периодической системы Д.И. Менделеева на одну клетку вправо от исходного элемента, а его массовое число не изменяется (правило Содди-Фаянса). Например, торий превращается в полоний:



б) β^+ -распад происходит преимущественно у относительно богатых протонами ядер. При этом протон ядра распадается на нейтрон, позитрон и нейтрино (${}^0_0\nu$).



При β^+ -распаде массовое число изотопа также не изменяется и, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, Z заряд ядра уменьшается на 1 . Поэтому атом образовавшегося химического элемента смещается в таблице

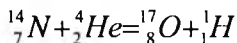
периодической системы Д.И. Менделеева на одну клетку влево от исходного элемента, а его массовое число не изменяется (правило Содди-Фаянса). Например, азот превращается в углерод:



3. γ -Распад: при возбуждении ядро атома испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и высокой частотой, называемое γ -квантами или γ -лучами, обладающее большей жесткостью и проникающей способностью, чем рентгеновское излучение. В результате энергия ядра уменьшается, а массовое число и заряд остаются неизменными. Поэтому превращение химического элемента в другой не наблюдается и лишь ядро его атома переходит в менее возбужденное состояние.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Ядерные реакции – это превращения ядер, происходящие при их бомбардировке элементарными частицами или квантами (например ${}^1_1\text{p}, {}^1_0\text{n}, {}^2_1\text{H} = \text{D}$, α -частицами, γ -квантами). Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом (1919 г.) при бомбардировке ядер азота α -частицами:



Сокращенная форма записи: ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, \text{p}){}^{17}_8\text{O}$.

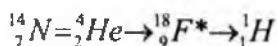
С помощью ядерных реакций были получены изотопы многих химических элементов и ядра атомов всех химических элементов с порядковыми номерами от 93 до 113.

ВАЖНЕЙШИЕ ТИПЫ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

Ядерные превращения:

а) **Реакция захвата**, при которой бомбардирующая частица (например, медленный нейтрон) остается в ядре с испусканием энергии в виде γ -излучения. Возможен и обратный процесс полного поглощения γ -кванта, в результате которого испускается нуклон (в большинстве случаев нейтрон), называемый ядерным фотоэффектом.

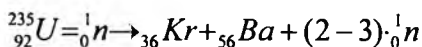
б) **Реакция обмена**, при которой ядро поглощает одну, а излучает другую частицу, например:



Звездочка (*) обозначает возбужденное состояние изотопа данного элемента.

Расщепление ядер.

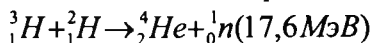
При бомбардировке нейтронами тяжелые ядра атомов распадаются на два ядра сравнимых размеров, например:



Поскольку в данном случае на каждый исходный нейтрон возникают по 2–3 новых нейтрона, то при определенных условиях может начаться очень быстро (взрывообразно) протекающая ядерная реакция. При этом одновременно освобождается энергия около 200 МэВ/моль (атомная бомба). Путем торможения (например, при помощи D₂O, графита) быстрых нейтронов, возникающих при расщеплении, и поглощения избытка медленных электронов (например, кадмием или бором) можно осуществить ядерное превращение в форме контролируемой цепной реакции, служащей для получения энергии (ядерный реактор) или трансурановых элементов (реактор-размножитель).

Термоядерный синтез.

При высоких температурах ядра атомов с более низким порядковым номером могут соединяться в тяжелые ядра. При этом освобождается большое количество энергии, например:



3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА (1869 г.)

Определение, предложенное Д.И. Менделеевым:

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

В дальнейшем этот основополагающий закон химии получил подтверждение на базе современной квантово-механической теории на основе трудов Г. Мозли, Э. Резерфорда и Д. Чедвика, показавших, что заряд ядра элемента (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Поэтому современная формулировка периодического закона химических элементов Д.И. Менделеева выглядит следующим образом:

«Свойства химических элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов».

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Периодические изменения свойств химических элементов обусловлены повторением по определенной закономерности электронной конфигурации внешнего энергетического уровня их атомов с увеличением заряда ядра.

Графическим изображением периодического закона является

периодическая таблица, в которой все элементы расположены по увеличению заряда их ядер. Поэтому порядковый номер элемента численно равен заряду его ядра и общему количеству электронов. Таблица содержит 7 периодов и 8 групп.

Период – горизонтальные ряды элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов. Номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме элемента. Исключение составляет Pd (№46), у которого всего четыре квантовых уровня, хотя расположен он в пятом периоде. Малые периоды состоят из 2 (первый) и 8 (второй и третий), а большие – из 18 (четвертый и пятый) и 32 (шестой) элементов. Последний, седьмой период незавершен.

Все периоды начинаются s-элементом (ns^1), а заканчивают (кроме первого) благородным газом ($ns^2 ns^6$). Первый период начинается с водорода, который в силу специфики его свойств, помещают и в первую, и в седьмую группу. Этот период заканчивается s-элементом гелием ($1s^2$).

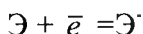
Металлические свойства рассматриваются как способность атомов элементов легко отдавать электроны, а неметаллические – присоединять электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию, аналогичную инертным или благородным газам. Эта способность может быть количественно оценена энергией ионизации (I) атома и его сродством к электрону ($E_{\text{ср}}$).

Энергией ионизации называется та минимальная энергия, которая необходима для отрыва одного моля электронов от одного моля атомов какого-либо элемента (первая энергия ионизации), а **сродством атома к электрону** – энергия, выделяющаяся при присоединении моля электронов к молю нейтральных атомов. Величины этих энергий для каждого элемента обычно выражаются в электрон вольтах (эВ) или кДж/моль.

Энергия ионизации I характеризует восстановительную способность элемента: чем меньше энергия ионизации, тем ярче

выражены его металлические свойства. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные металлы, находящиеся в начале периода, а наибольшие – благородные газы, находящиеся в конце периода. Кроме первой энергии ионизации, элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй, третьей и более высокой энергией ионизации, которые равны соответственно энергии отрыва молей электронов от молей ионов Э^1 , Э^{2+} и т.д. ($I_1 < I_2 < I_3$ и т.д.).

Сродство к электрону есть энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов ($E_{\text{ср}}$).



Наибольшие значения сродства к электрону имеют элементы шестой и седьмой главных подгрупп, а наименьшее – элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be и др.), с полностью или наполовину заполненной р-подоболочкой (инертные газы, N, P, As).

Сродство к электрону атомов металлов, как правило, близко к нулю или отрицательно. Из этого следует, что для атомов большинства металлов присоединение электронов энергетически невыгодно. Сродство к электрону атомов неметаллов всегда положительно и тем больше, чем ближе к благородному газу расположен неметалл в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств к концу периода.

Таким образом, заполнение внешнего s-подуровня указывает на металлические свойства атома, а формирование внешнего р-подуровня – на неметаллические свойства. Увеличение числа электронов на р-подуровне (от 1 до 5) усиливает неметаллические свойства атома. Атомы с полностью сформированной, энергетически устойчивой конфигурацией внешнего электронного слоя ($ns^2 np^6$) при нормальных условиях химически инерт-

ны (инертные или благородные газы главной подгруппы VIIIA).

В больших периодах переход свойств от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах, вследствие формирования внутреннего $(n-1) d$ -подуровня при сохранении внешнего s^2 -подуровня. Большие периоды состоят из четных и нечетных рядов.

У элементов четных рядов на внешнем подуровне находятся ns^2 -электроны, поэтому у них преобладают металлические свойства и их ослабление с ростом заряда ядра невелико; в нечетных рядах формируются np -подуровни, с чем связывают значительное ослабление металлических свойств этих элементов.

Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие **электроотрицательности (ЭО)**. Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, эта характеристика носит условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений. Имеется несколько шкал электроотрицательности. Согласно Р. Малликену электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Сложность использования подхода Р. Малликена заключается в том, что нет надежных методов определения энергии сродства к электрону. Поэтому Л. Полинг предложил термохимический метод расчета ЭО на основе определения разности энергии диссоциаций соединения А-В и молекул, образующих его элементов А-А и В-В. Он ввел относительную шкалу электроотрицательности (ОЭО). За единицу принята ОЭО лития. Относительная электроотрицательность атома какого-либо элемента равна $ЭО^A/ЭО_{Li}$. Наименьшую электроотрицательность имеет элемент франций (0,7), а наибольшим – фтор (4,0). Наименьшие значения ЭО имеют s-элементы I подгруппы, а наибольшие – р-элементы VI и VII групп.

В целом по периодам, с возрастанием порядкового номера усиливаются неметаллические и окислительные свойства элементов (способность к принятию электронов), а металлические и восстановительные свойства (способность к отдаче электронов) – ослабевают. Это вызвано тем, что число электронных слоев не изменяется, а заряд ядра по периоду растет, поэтому связь электронов с ядром усиливается и, как следствие, уменьшается размер (радиус) атома. В том же направлении увеличиваются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность элементов.

Группы – вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Число групп равно восьми, что определяется максимально возможным числом внешних электронов. Различают главные (А) и побочные (В) подгруппы.

Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны которых расположены на ns - и np -подуровнях.

Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns -подуровне и внутреннем $(n-1) d$ -подуровне [или $(n-2) f$ -подуровне].

В зависимости от того, какой подуровень (s -, p -, d - или f -) заполняется валентными электронами, элементы периодической системы подразделяются на: s -элементы (элементы главных подгрупп I и II групп), p -элементы (элементы главных подгрупп III–VII групп), d -элементы (элементы побочных подгрупп), f -элементы (лантаноиды, актиноиды).

В главных подгруппах сверху вниз усиливаются металлические и восстановительные свойства элементов, а неметаллические и окислительные – ослабевают. Это объясняется тем, что с ростом числа электронных слоев увеличивается радиус атома, следовательно, ослабляется связь электронов с ядром. Поэтому в том же направлении уменьшаются энергия ионизации, сродство

к электрону и электроотрицательность.

Химические свойства элементов побочных подгрупп как внутри периода, так и внутри группы меняются в значительно меньшей степени, чем у элементов главных подгрупп.

Неметаллы занимают в периодической системе определенное положение – они находятся в главных подгруппах III–VIII групп справа от металлов, причем границу между металлами и неметаллами образуют: алюминий (Al), германий (Ge), сурьма (Sb), полоний (Po). Эти элементы, являясь металлами, в силу своего промежуточного положения проявляют в той или иной степени свойства неметаллов.

Наиболее четко периодичность химических свойств элементов проявляется в образовании ими определенных химических соединений. Состав соединений обуславливается **степенью окисления элементов**, под которой понимается воображаемый (условный) заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что электронейтральное соединение состоит из ионов. Максимальные величины высшей (положительной) и низшей (отрицательной) степеней окисления элементов определяются их положением в периодической системе Д.И. Менделеева.

Высшая степень окисления элемента соответствует номеру его группы в таблице Д.И. Менделеева. Исключение составляют:

а) кислород (VI группа), проявляющий в соединениях из-за высокого значения ЭО = 3,5 отрицательную степень окисления -2, кроме пероксида водорода (H_2O_2) и случаев образования особых соединений, например, с фтором (OF_2), где его степени окисления соответственно равны -1 и +2;

б) фтор (VII группа) при характерной отрицательной степени окисления -1;

в) элементы подгруппы меди (I B), способные проявлять не только степень окисления +1, но и +2, и +3, например, Cu(I), Cu(II), Cu(III); Ag(I), Ag(II); Au(I), Au(III). Это объясняется тем,

что у данных d-элементов предпоследний электронный слой является восемнадцатиелектронным $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^1$ и d-электроны недостаточно прочно связаны с ядром. Поэтому они способны терять не только по одному, но и по два, и по три электрона.

Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления +1, а в гидридах металлов -1 (например, CaH_2).

Металлы не дают соединений, в которых они проявляли бы отрицательную степень окисления. Поэтому их низшая степень окисления равна 0.

Низшая степень окисления неметаллов равна номеру группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева за вычетом восьми (№ группы - 8), т.е. соответствует числу электронов, которое необходимо присоединить к атому для образования электронной конфигурации ближайшего по Периодической системе благородного или инертного газа. Например, у атома хлора (Cl) низшая степень окисления равна -1 ($7 - 8 = -1$), серы (S) = -2 ($6 - 8 = -2$). Расчет степени окисления элементов в различных соединениях подробно расширен в разделе «Окислительно-восстановительные реакции».

Общими для элементов (Э) главных подгрупп IA-VIIA являются формулы высших оксидов, гидроксидов и гидридов, а также высшие и низшие степени окисления (см. табл. 3.1).

У высших оксидов и гидроксидов элементов I-III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, с IV по VII - кислотные. Относительная сила оснований (гидроксидов) связана с электроотрицательностью входящих в оксиды элементов. Оксиды и гидроксиды характерных металлов имеют основной характер, т.е. реагируют с кислотами с образованием солей. Наиболее сильные основания получаются из оксидов тех элементов, которые обладают наименьшей электроотрицательностью. С ростом электроотрицательности элементов усиливаются кислотные свойства их оксидов и гидроксидов. Наиболее сильные кислоты получаются из оксидов тех

элементов, которые обладают наибольшей электроотрицательностью.

Таблица 3.1. Степени окисления (СО), формулы высших оксидов, гидроксидов и гидридов элементов главных подгрупп IA-VIIA

Свойства элементов	Группа						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Высша СО	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Высший оксид	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$
Высший гидроксид	ЭОН	Э(OH)_2	Э(OH)_3 $\text{H}_3\text{ЭO}_3$	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
Низшая СО	0	0	0	-4	-3	-2	-1
Гидрид	ЭH	ЭH_2	ЭH_3	ЭH_4	ЭH_3	$\text{H}_2\text{Э}$	HЭ

Гидроксиды элементов с промежуточной величиной электроотрицательности, например, алюминия и цинка, проявляют **амфотерные свойства**, т.е. способны реагировать как с кислотами, так и со щелочами.

С ростом степени окисления элементов основные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные – усиливаются.

Для элементов главных подгрупп общими являются также формулы водородных соединений. Элементы главных подгрупп I–III групп образуют твердые (водород в степени окисления -1), а IV–VII групп – газообразные гидриды (водород в степени окисления +1). Водородные соединения элементов главных подгрупп IV группы (ЭH_4) – нейтральны, V группы (ЭH_3) обладают основными, а VI и VII групп ($\text{H}_2\text{Э}$ и HЭ) – кислотными свойствами.

По положению элемента в периодической системе Д.И. Менделеева можно прогнозировать его основные химические свойства как средние всех его соседей.

Пример. На основании периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева охарактеризуйте химические свойства атомов элементов с порядковыми номерами 21 и 34.

Решение. Для характеристики химических свойств атомов элементов по их положению в периодической системе Д.И. Менделеева следует рассмотреть:

1. Положение элемента в периодической системе (порядковый номер; период, ряд; группа, подгруппа; атомная масса).

2. Строение атома элемента (заряд ядра; состав ядра – количество протонов ${}_1^1p$, нейтронов ${}_0^1n$ и электронов ${}_{-1}^0e$; число энергетических уровней и подуровней; написание формулы электронной конфигурации; распределение электронов по квантовым ячейкам; определение числа валентных электронов).

3. Формулы и химический характер соединений (высшего оксида и гидроксида; водородных соединений).

4. Химические свойства соседних элементов (по периоду, по группе).

а) В периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева элементу с порядковым номером 21 соответствует скандий ${}_{21}^{45}\text{Sc}$).

Заряд ядра его атома +21.

Число протонов и электронов по 21.

Число нейтронов $A - Z = 45 - 21 = 24$.

Общий состав атома ${}_{21}^{45}\text{Sc} ({}_1^1p; 24{}_0^1n; 21{}_{-1}^0e)$.

Скандий находится в IV периоде; номер периода обозначает число энергетических уровней в атоме этого элемента – 4.

${}_{21}^{45}\text{Sc}$ расположен в побочной подгруппе. Следовательно, его валентные электроны находятся на 4s- и 3d-подуровнях.

Электронная конфигурация скандия ${}_{21}\text{Sc } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 3d^1 4s^2$ или в виде сокращенной записи: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ (где Ar -

электронная конфигурация аргона).

Электронная конфигурация ${}_{21}^{45}\text{Sc}$ в виде квантовых ячеек имеет вид:

Orbital diagram for a neutral Vanadium atom (V, $Z=23$):

$n = 1$	$\uparrow\downarrow$								
$n = 2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					
$n = 3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$				
$n = 4$	$\uparrow\downarrow$								

Labels below the diagram: $4s^2$ (under the $n=4$ box), $3p^6$ (under the first four $n=3$ boxes), and $3d^1$ (under the $n=3$ box with one electron).

Скандий – d-элемент. Электронное строение атома заканчивается s-электронами, поэтому этот элемент проявляет металлические свойства. Атом скандия имеет 3 валентных электрона (два на 4s- и один на 3d-подуровне); поэтому высшая степень его окисления равна +3, что соответствует номеру группы. Формула высшего оксида – Sc_2O_3 гидроксида – $\text{Sc}(\text{OH})_3$, они обладают слабыми основными свойствами. Соединений с водородом не образует, так как находится в побочной подгруппе.

б) В периодической системе химических элементов Д.И.Менделеева элементу с порядковым номером 34 соответствует селен (${}^{79}_{34}\text{Se}$).

Заряд ядра его атома +34.

Число протонов и электронов по 34.

Число нейтронов $A - Z = 79 - 34 = 45$.

Общий состав атома ${}^{79}_{34}\text{Se} (34 {}^1_1p; 45 {}^1_0n; 34 {}^0_{-1}e)$.

Элемент находится в IV периоде, поэтому в атоме имеются 4 энергетических уровня. Он находится в главной подгруппе VI группы; его валентные электроны распределены на 4s- и 4p-подуровнях.

Электронная конфигурация селена: ${}_{34}\text{Se } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

$4s^2 4p^2$ или в виде сокращенной записи: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ (где Ar – электронная конфигурация аргона).

Электронная конфигурация $^{79}_{34}\text{Se}$ в виде квантовых ячеек имеет вид:

Orbital diagram for a neutral Vanadium atom (V, Z=23). The diagram shows the filling of orbitals from $n=1$ to $n=4$. The $4s$ orbital is filled with two electrons (up and down arrows). The $3d$ orbitals are filled with five electrons: the first three orbitals have two electrons each, and the fourth orbital has one electron. The $4p$ orbitals are empty. The diagram is labeled with $4s^2$ and $4p^4$ below the $4s$ and $4p$ orbitals respectively, and $3d^0$ below the $3d$ orbitals.

Атом селена имеет 6 валентных электронов; поэтому его высшая степень окисления равна +6, что соответствует номеру группы.

Селен – р-элемент, величина ЭО = 2,4, что типично для элементов-неметаллов.

Высший оксид – SeO_3 , гидроксид – H_2SeO_4 и газообразное водородное соединение – H_2Se имеют кислотный характер.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Под химической связью понимаются различные силы и взаимодействия, обусловленные перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, обеспечивающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений молекул, ионов, радикалов, кристаллов и т.п.). Химическая связь между атомами осуществляется путем обмена электронами внешних уровней электронной оболочки (валентными электронами), в то время как внутренние законченные электронные уровни практически не участвуют в образовании связи. При этом атомы стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию, соответствующую строению атома ближайшего благородного (инертного) газа.

К главным отличительным чертам химической связи можно отнести:

1) понижение общей энергии многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией атомов, из которых эта система образована;

2) существенное перераспределение электронной плотности и области химической связи по сравнению с простым наитием электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

Основными параметрами химической связи являются энергия связи и длина (расстояние между центрами ядер атомов в молекуле или кристалле).

Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется **энергией химической связи** ($E_{св}$). Она имеет единицу измерения кДж/моль. Энергию химической связи можно также измерить величиной энергии, необходимой для ее разрушения.

Длина химической связи зависит от размеров электронных ; атомов и степени их перекрывания. Обычно при уменьшении длины связи ее прочность увеличивается.

4.1. ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Различают следующие основные виды химической связи: ковалентная, ионная и металлическая. В твердых телах и жидкостях наблюдается межмолекулярное взаимодействие за счет вандерваальсовых сил, имеющих электростатическую природу, и водородной связи.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

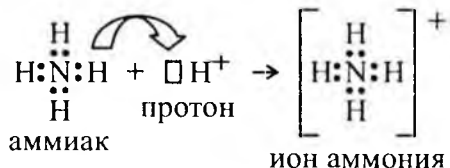
Ковалентную связь могут образовывать атомы, на валентных орбиталях которых имеются неспаренные электроны с антипараллельными спинами. Она осуществляется за счет обобществления этих электронов с формированием электронной пары, принадлежащей обоим атомам. Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. В этом случае говорят о кратных (двойных, тройных) ковалентных связях.

Различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.

1) Обменный механизм: каждый атом дает по одному неспаренному электрону с антипараллельными спинами в общую электронную пару:



2) Донорно-акцепторный механизм: один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь:



В данном примере донором является атом азота в аммиаке (NH_3), а акцептором – ион водорода (H^+).

Свойства ковалентной химической связи. Особенности ковалентной химической связи являются насыщенность, направленность и полярность.

Насыщенность ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних и незавершенных внутренних оболочках взаимодействующих атомов, которые могут участвовать в образовании этой связи.

Так, атомы всех элементов второго периода имеют во внешнем электронном слое 4 орбитали (одну s- и три p-орбитали), на которых могут разместиться не более 8 электронов. Это означает, что максимальная ковалентность элементов второго периода равна 4.

У атомов элементов третьего и последующих периодов в образовании ковалентных связей могут участвовать не только s- и p-орбитали внешнего слоя, но также и d-орбитали предшествующего слоя. Максимальная ковалентность элементов третьего периода равна 6, так как в образовании химической связи могут участвовать одна s-, три p- и только две d-орбитали по стерическим или пространственным причинам. Так осуществляется гибридизация sp^3d^2 -орбиталей при образовании ионов $[\text{AlF}_6]^{3-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, в которой участвуют d-орбитали внешнего квантового подуровня. Шесть гибридных орбиталей направлено углам октаэдра (90°). У элементов четвертого периода максимальная ковалентность достигает 9, так как в образовании ковалентной связи могут участвовать одна s-, три p- и все пять d-орбиталей.

Так как, атомные орбитали (АО) ориентированы в пространстве, то при образовании молекул перекрывание электронных облаков составляющих ее атомов происходит по определенным направлениям, что и обуславливает направленность ковалентной связи.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соеди-

няющей ядра взаимодействующих атомов, называется **σ -связью** (сигма-связью). Она может возникать при перекрывании **двух** **s -** (рис. 4.1. а) **s -** и **p -** (рис. 4.1 б), двух **p -** (рис. 4.1 в), двух **d -** (рис. 4.1 г), **d -** и **s -**, **d -** и **p -**, а также **f -орбиталей** друг и другими орбиталями.

Связь образованная перекрыванием АО по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (боковое перекрывание), называется **π -связью** (пи-связью). Она может образовываться при перекрывании двух **p -** (рис. 4.2 а), **p -** и **d -** (рис. 4.2 б), двух **d -** (рис. 4.2 в), двух **f -**, а также **f -**, и **p -**, **f -** и **d -орбиталей**.

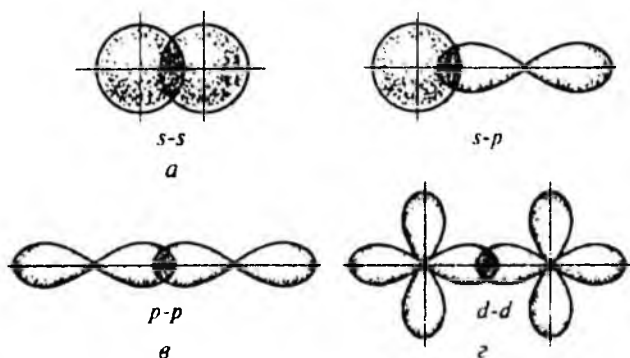


Рис. 4.1. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

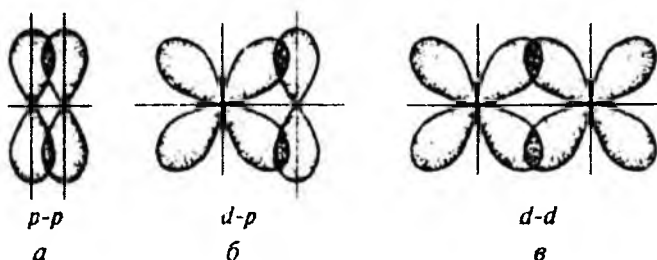


Рис. 4.2. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

Связь, образованная перекрыванием d-орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью (дельта-связью).

Исходя из вышеизложенного, s-элементы могут образовывать только σ -связи, p-элементы – σ - и π -связи, d-элементы – σ -, π - и δ -связи, f-элементы – σ -, π - и δ - и еще более сложные связи.

Наибольшей прочностью обладают σ -связи, наименьшей – δ -связи.

Кроме простых одинарных связей существуют кратные (двойные и тройные) связи, образующиеся при наложении σ -, π - и δ -связей. Они изображаются соответственно двумя или тремя черточками. При наложении одной π -связи на σ -связь образуется двойная связь (например, между атомами углерода молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и кислорода в его молекуле $\text{O}=\text{O}$ имеется одна σ - и одна π -связь), а при наложении двух π -связей на σ -связь возникает тройная связь (например, между атомами углерода в молекуле ацетилена $\text{HC}\equiv\text{CH}$ и азота в его молекуле $\text{N}\equiv\text{N}$ имеются одна σ - и две π -связи).

С увеличением кратности общая прочность связи возрастает. При этом длина σ -связи уменьшается, т.е. уменьшается межядерное расстояние между взаимодействующими атомами.

Гибридизация атомных орбиталей. При образовании молекул и кристаллов из атомов, на внешней (валентной) оболочке которых имеются как s-, так и p-электроны, возможно «смешивание» их орбиталей и образование «гибридных» sp-орбиталей. Форма гибридной орбитали зависит от того, сколько p-орбиталей принимает участие в ее образовании. Структура молекул и кристаллов будет зависеть от того, какие орбитали участвуют в образовании химической связи между атомами.

Гибридизация атомных орбиталей – это изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного их перекрывания, так как энергия связи между атомами тем больше, чем больше перекрываются атомные орбитали.

sp-Гибридизация. Одна s-орбиталь и одна p-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 180° , т.е. молекулы, в которых осуществляется sp-гибридизация, имеют линейное строение (рис. 4.3).

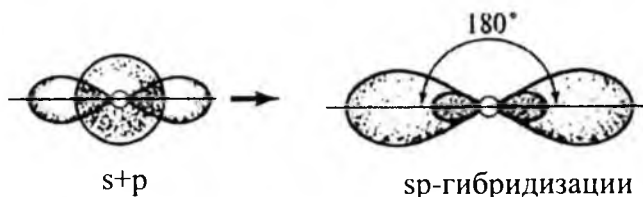
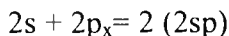


Рис. 4.3. Схема sp-гибридизации

Две sp-орбитали могут образовывать две σ -связи, например, в молекулах BeH_2 , ZnCl_2 . Еще две ковалентные σ -связи могут образоваться, если на двух p-орбиталях, не участвующих в гибридизации, находятся электроны (ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$).

Для элементов второго периода sp-гибридизация происходит по схеме:



$2p_y$ и $2p_z$ - АО не участвуют в гибридизации.

Например, углерод в sp-гибризованном состоянии присутствует:

1) в соединениях с тройной связью (например, ацетилене $\text{HC}\equiv\text{CH}$);

2) в простом веществе – карбине, представляющем собой модификацию углерода с цепочным строением молекул.

sp^2 -Гибридизация. Одна s-орбиталь и две p-орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 120° (рис 4.4).

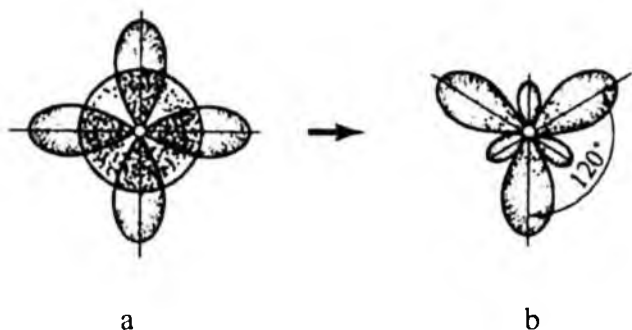
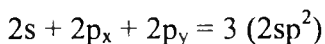


Рис. 4.4. Схема sp^2 -гибридизации

Три sp^2 -орбитали могут образовывать три σ -связи, например, в молекулах BF_3 , $AlCl_3$. Еще одна ковалентная связь (π -связь) может образоваться, если на p -орбитали, не участвующей в гибридизации, находится электрон (этилен $H_2C=CH_2$).

Для элементов второго периода sp^2 -гибридизация происходит по схеме:



$2p_z$ - АО не участвует в гибридизации.

Молекулы, в которых осуществляется sp^2 -гибридизация, обладают плоской конфигурацией (треугольник), так как имеется плоскость симметрии.

sp^3 -Гибридизация. Одна s -орбиталь и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен $109^{\circ}28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов (рис. 4.5). Молекулы, в которых осуществляется sp^3 -гибридизация, имеют тетраэдрическое строение (например, SiH_4).

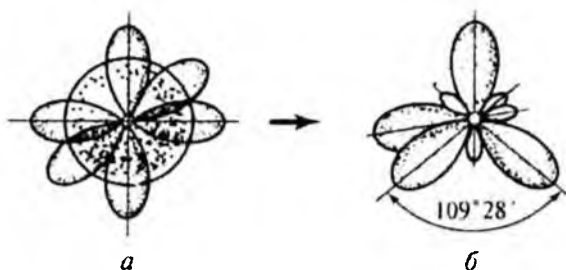
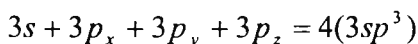
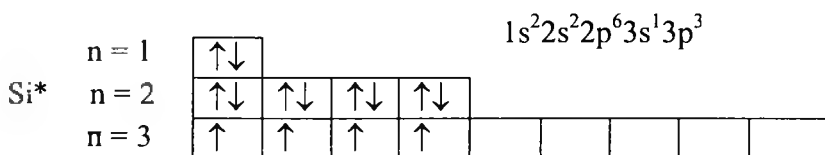


Рис. 4.5. Схема образования sp^3 - гибридизации

Для возбужденного атома кремния и других элементов второго периода этот процесс происходит по схеме:



sp^3 - Орбитали могут образовывать четыре σ -связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов.

Впервые идею о направленности химических связей атома углерода по углам тетраэдра независимо друг от друга выдвинули в 1874 г. Вант-Гофф и Ле Бель.

Известны и другие типы гибридизации с участием d-орбиталей, например, d^2sp^3 (октаэдр), dsp^2 (квадрат), d^3s (тетраэдр).

Неполярная и полярная ковалентная связь. Если молекула образована одинаковыми атомами, то электронная плотность связи расположена между ними симметрично и ковалентная связь неполярна (H-H, Cl-Cl и т.д.).

Если молекула образована атомами с различными

электроотрицательностью и сродством к электрону, то электронная плотность связи смещена в сторону атома, обладающего большей электроотрицательностью, и ковалентная связь является полярной ($H^{+\delta} \rightarrow Cl^{-\delta}$, $H^{+\delta} \rightarrow I^{-\delta}$ и т.д.). Стрелкой показывается направление смещения химической связи к более электроотрицательному атому, а символ δ (дельта) обозначает величину частичных (эффективных) зарядов, возникающих на атомах за счет такого смещения. Вследствие этого возникает **диполь**, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина диполя) друг от друга. Количественной мерой полярности молекулы является электрический момент диполя ($\bar{\mu}$), который равен произведению абсолютной величины эффективного заряда (δ) на длину диполя (ℓ):

$$\bar{\mu} = \delta \ell$$

Электрические моменты диполя молекул измеряют в кулонах на метр (Кл·м) или в дебаях ($1 \text{ Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м}$). Молекула тем более полярна, чем выше эффективные заряды атомов и чем больше длина диполя, т.е. чем больше электрический момент диполя. Для многоатомных молекул при наличии нескольких полярных связей их электрические моменты диполей складываются как векторные величины по правилу параллелограмма. В молекуле CO_2 каждая связь CO полярна, но дипольные моменты равны по величине и направлены в противоположные стороны. Поэтому суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Молекулы SO_2 , H_2O , H_2S имеют угловое строение. Например, полярные связи в молекуле воды располагаются под углом $104,5^\circ$, взаимно не компенсируя электрический момент диполя (1,85 Д). У SO_2 $\bar{\mu} = 1,63 \text{ Д}$; у H_2S $\bar{\mu} = 0,97 \text{ Д}$.

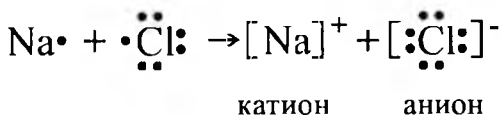
ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, образуемой атомами с сильно различающимися электроотрицательностями ($\Delta\text{ЭО} > 2,0$). При этом электронная пара, осуществляющая связь, практически полностью смещается к одному из атомов, и оба атома превращаются в ионы.

Ионы – это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов. Положительно заряженные ионы называются **катионами** (K^+), отрицательно заряженные – **анионами** (A^-).

Элементы с ярко выраженными металлическими свойствами, стоящие в начале периодов периодической системы Д.И.Менделеева, сравнительно легко отдают свои электроны с образованием катионов, а элементы-неметаллы, стоящие в конце периодов периодической системы, легко принимают электроны и образуют анионы. Поэтому при взаимодействии именно этих элементов образуются соединения с ионной связью.

Пример.



Максимальный заряд ионов определяется максимальным числом присоединенных или отданных электронов. Ионы с различным знаком зарядов притягиваются друг к другу по закону Кулона.

Химическая связь между ионами, осуществляемая за счет сил электростатического притяжения, называется ионной связью.

В отличие от ковалентной связи, для ионной связи,

вследствие ее электростатической природы, не характерны такие свойства, как направленность в пространстве и насыщаемость из-за того, что ионы способны взаимодействовать с любым количеством других ионов, попавших в их электростатическое поле, в разных направлениях. Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой. Минимальный повторяющийся фрагмент ионной решетки называется элементарной ячейкой. Координационным числом (КЧ) иона в решетке называется число наиболее близких к нему ионов с противоположным зарядом.

Отметим, что в действительности химические связи не бывают на все 100% ионными, т.е. не происходит полного перехода электронов от одного взаимодействующего атома к другому. Поэтому говорят о степени или доле ионности связи. Ее определяют опытным путем. Так, например, даже в таком соединении, как CsF ($\Delta\text{ЭО} = 3,3$), ионная связь выражена только на 89%). Это явление объясняется взаимным влиянием электростатических полей взаимодействующих ионов друг на друга (поляризацией ионов), приводящим к деформации их электронных оболочек.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

У большинства металлов на внешней электронной оболочке имеется значительное число вакантных (свободных) орбиталей и малое число электронов, достаточно слабо связанных со своими ядрами и способных легко отрываться от них. Энергетически выгодно, чтобы электроны не были локализованы у одного атома, а принадлежали сразу всем атомам металла. Поэтому металл содержит ряд положительных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу (электронный «газ») согласно ранней модели металлической

связи по теории Друде – Лоренца, и обеспечивающих за счет электростатических сил устойчивость металла. Такой тип химической связи был назван металлической связью.

Общий подход к рассмотрению кристаллов различных веществ, в том числе металлических кристаллов, дает **зонная теория**, которая рассматривает твердое тело как совокупность огромного числа взаимодействующих частиц. Она основана на теории молекулярных орбиталей (подробно рассмотрена в разделе 4.2) для системы с очень большим числом ($\sim 10^{23}$) атомов. Зона – группа молекулярных орбиталей, очень близких по энергии. Согласно представлениям этой теории при взаимодействии двух атомов происходит перекрывание атомных орбиталей с образованием связывающих (с низкой энергией) и разрыхляющих (с более высокой энергией) молекулярных орбиталей. Чем больше атомов в системе, тем больше молекулярных состояний и меньше разность энергий между ними. В результате образуются энергетические зоны, состоящие из огромного числа подуровней. Разность между верхней и нижней энергиями зоны называется шириной зоны, которая определяется величиной равновесного расстояния между взаимодействующими атомами. Энергетическое различие состояний электронов составляет всего лишь 10^{-22} эВ или $\sim 10^{-20}$ кДж ($1 \text{ эВ} = 96,46 \text{ кДж}$). Орбитали энергетической зоны заполняются в порядке возрастания энергии и, в соответствии с принципом Паули, на каждой из них может быть не больше двух электронов с антипараллельными спинами. Следовательно, максимально возможное число электронов в зонах, возникающих за счет перекрывания атомных s-, p-, d-, f- и т.д. орбиталей, соответственно равно $2N$ (s-зона), $6N$ (p-зона), $10N$ (d-зона), $14N$ (f-зона) и т.д. (где N – количество взаимодействующих атомов).

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется валентной. Свободная зона, находящаяся по энергии выше валентной зоны, называется зоной проводимости. В зависимости от структуры атомов и симметрии кристаллической

решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрывать или не перекрывать друг друга. В последнем случае между зонами имеется энергетический разрыв, именуемый запрещенной зоной. В соответствии с характером расположения и заполнения зон, вещества являются диэлектриками (изоляторами), полупроводниками и проводниками (металлами).

Ширина запрещенной зоны (рис. 4.6) ΔE диэлектриков составляет величину >3 эВ, полупроводников – от 0,1 до 3 эВ. У металлов запрещенная зона отсутствует ввиду перекрывания валентной зоны и зоны проводимости. Так, у металлов, относящихся к s- и p-элементам, перекрываются внешние s- и p-орбитали. Так как число электронов на этих орбиталях мало, то в зоне проводимости имеется большое число незанятых молекулярных орбиталей, энергии которых отличаются незначительно. Поэтому электроны при очень незначительных возбуждениях легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая электрическую проводимость и теплопроводность этих металлов. При повышении температуры все большее число электронов переходит на вакантные орбитали в зоне проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей и соответственно к снижению электрической проводимости.

У металлов, относящихся к (d-элементам, происходит перекрывание ns-, np- и (n - 1) d-зон. Однако d-зона относительно неширокая, поэтому можно считать, что часть d-электронов локализована, т.е. образуются ковалентные связи между соседними атомами, обуславливающие повышение температуры плавления и механической прочности этих металлов. Это явление особенно выражено у металлов, находящихся в середине и в конце периодов (IV–VIII групп).

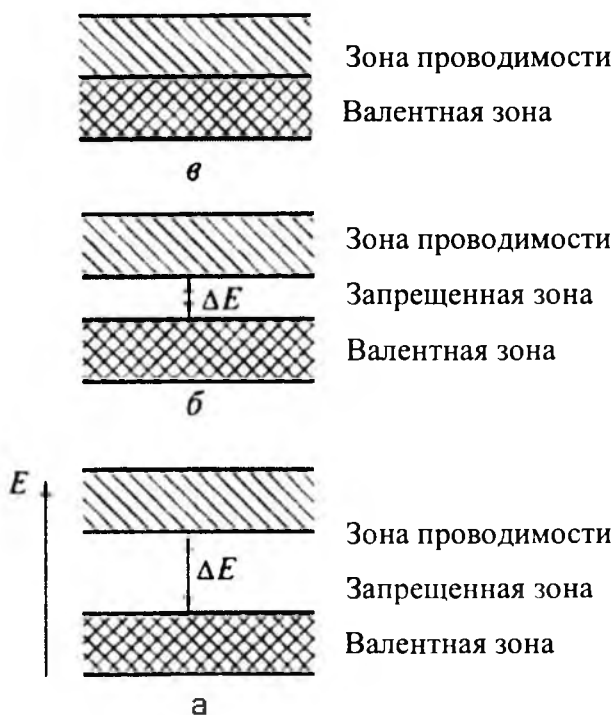


Рис. 4.6. Зонная структура диэлектриков (а), полупроводников (б) и металлов (в)

В полупроводниках ширина запрещенной зоны значительно меньше, чем в диэлектриках (не проводят тока). При поглощении энергии электроны валентной зоны возбуждаются и переходят в зону проводимости. Кремний, германий и серое олово называют полупроводниками и связывают их электропроводность с заселенностью зоны проводимости. В зоне проводимости появляются подвижные электроны, а в валентной зоне — вакансии или положительно заряженные дырки. Наличие подвижных электронов и дырок обеспечивает

собственную проводимость полупроводников. При внешнем электрическом поле появляется движение электронов в одном, а дырок – в противоположном направлении (см. рис. 4.7, а). Если к кремнию добавить примесь элемента III группы, например, индия (In), то в этом случае образуются три связи кремния с индием. Для полного октета (8 электронов) в атоме кремния необходим еще один электрон, который может перейти из валентной зоны кремния при небольшом возбуждении. В этом случае в валентной зоне появится положительно заряженная вакансия (дырка). Появлению дырок обеспечивает проводимость полупроводника. Примеси индия является акцепторной, а полупроводник называют **полупроводником р-типа** (см. рис. 4.7, б).

Проводимость полупроводников может появиться и в результате введения примесей в кристаллы с запрещенной

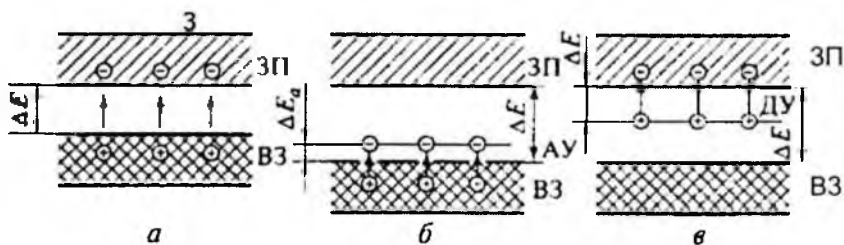


Рис. 4.7. Схема проводимости полупроводников: а) собственной; б) примесной акцепторной (р-типа); в) примесной донорной (n-типа). (ЗП – зона проводимости; ВЗ – валентная зона; АУ – акцепторный уровень; ДУ – донорный уровень)

зоной. Если в кремний ввести какой-либо элемент V группы, например, сурьму (Sb), у которой имеются 5 валентных электронов, то 4 электрона образуют пары с 4 электронами кремния, а один остается свободным и при возбуждении

переходит в зону проводимости (см. рис. 4.7, в), сообщая кристаллу электронную проводимость. Примесь сурьмы в этом случае называют донорной, а полупроводник — полупроводником *n*- типа.

У алмаза ширина запрещенной зоны 520 кДж/моль, поэтому он является изолятором. Для кремния и германия (полупроводники) ширина запрещенной зоны существенно меньше (106 и 64 кДж/моль соответственно). В случае серого олова только 8 кДж/моль разделяют валентную зону и зону проводимости. В качестве полупроводников используют, например, CdSnAs_2 , SnTe и др.

4.2. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Природа химической связи полностью определяется электрическими кулоновскими взаимодействиями положительно заряженных атомов и отрицательно заряженных электронов, однако правильное описание распределения электронного заряда возможно лишь с учетом законов квантовой механики.

Существует два квантово-механических метода описания химической связи: расчета энергии и определения электронной структуры молекул: **метод валентных связей (ВС)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Метод ВС объясняет образование химической связи взаимодействием неспаренных электронов, имеющих антипараллельные спины. При этом электронная плотность между ядрами атомов увеличивается, а общая энергия молекулы как системы уменьшается.

Этот метод впервые был применен в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном для квантовомеханиче-

ского расчета молекулы водорода (H_2).

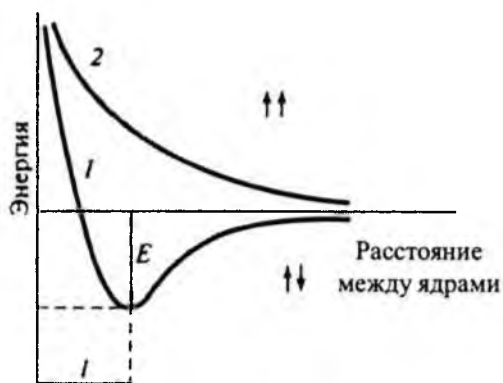


Рис. 4.8. Зависимость энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между их ядрами

Они получили уравнения, позволяющие найти зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами этих атомов (рис. 4.8).

Оказалось, что при антипараллельных спинах сближение атомов до некоторого расстояния l сопровождается уменьшением энергии системы (кривая 1), что и служит доказательством образования устойчивой молекулы H_2 . При совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы (кривая 2). В этом случае для сближения атомов требуется затрата энергии. Такой процесс является энергически невыгодным и химическая связь между атомами не возникает

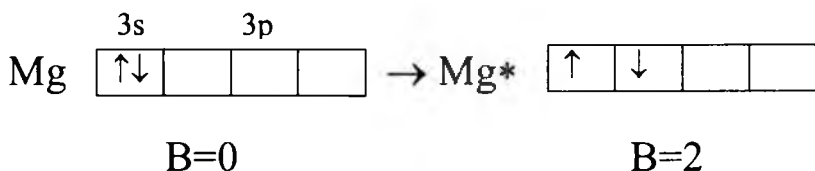
Позднее метод ВС получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы. Он базируется на следующих основных положениях:

1) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобщение двух электронов);

2) в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;

3) прочность химической связи усиливается с увеличением степени перекрывания взаимодействующих электронных облаков и поэтому ковалентная связь образуется в том направлении, в котором это перекрывание максимально. В методе ВС под валентностью (В) элемента понимается способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей.

Согласно обменному механизму метода ВС, каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности атома в обменном механизме метода ВС считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии. При возбуждении атома происходит разъединение пары (или пар) спаренных электронов и переход одного или нескольких электронов на свободную орбиталь того же уровня. Например, электронная конфигурация (Mg) в основном состоянии записывается как $[\text{Ne}]_3s^2$. В соответствии с обменным механизмом метода ВС его валентность равна нулю, так как нет неспаренных электронов. Однако у атома магния на третьем уровне ($n = 3$) имеются вакантные p-орбитали.



При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один 3s-электронов переходит на свободную 3p-орбиталь. Валентность магния в возбужденном состоянии равна двум.

Таким образом, суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

Метод ВС дал теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, позволил понять строение большого числа молекул. Однако в целом ряде случаев данный метод оказался не в состоянии объяснить природу образующихся мимических связей и свойства некоторых молекул. Так, согласно методу ВС, все ковалентные связи осуществляются общей парой электронов. Между тем, известно существование довольно прочного молекулярного иона водорода (H_2^+), в состав которого входит всего один электрон. Кроме того метод ВС не может объяснить существование свободных радикалов и других соединений, имеющих неспаренные электроны, в частности кислорода (O_2), обладающего парамагнитными свойствами. Для объяснения ряда явлений и фактов, непонятных с точки зрения метода ВС, используется более общий метод МО.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Согласно методу МО, электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям характеризуются определенной энергией и формой, т.е. соответствующим набором молекулярных квантовых чисел. В отличие от АО молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются двух- (если молекула состоит из двух атомов) или многоцентровыми.

При использовании метода МО соблюдаются следующие правило:

1) число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО;

2) энергия одних МО оказывается ниже (связывающие МО,

$\sigma_{\text{св}}$), а других – выше (разрыхляющие МО, $\sigma_{\text{разр}}$) энергии исходных АО;

3) электроны заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип запрета Паули и правило Гунда.

При формировании связывающих МО электронная плотность, в основном, сосредоточена между ядрами, поэтому образование связывающих МО снижает энергию молекулы и упрочняет ее. Разрыхляющие МО имеют пониженную электронную плотность между ядрами, поэтому они не связывают атомы в молекулу.

В методе МО вместо кратности связи вводится понятие **порядок связи (п)**, который для двухатомных молекул равен половине разности числа электронов на связывающих ($N_{\text{св}}$) и разрыхляющих ($N_{\text{разр}}$) МО:

$$n = \frac{N_{\text{св}} - N_{\text{разр}}}{2}$$

Если число $N_{\text{св}} = N_{\text{разр}}$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением n в однотипных молекулах растет энергия связи.

В отличие от метода ВС в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом ($n = 1/2; 1; 3/2; 2; 5/2; 3 \dots$).

Энергетическая диаграмма образования двухатомных молекул первого периода в рамках теории МО представлена на рис. 4.9.

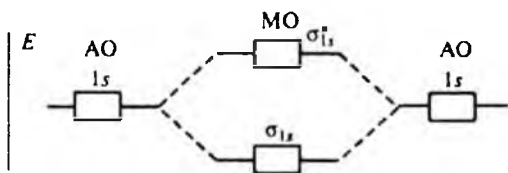


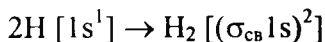
Рис. 4.9. Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода.

Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций АО первого уровня к комбинациям АО второго и других уровней с более высокими главными квантовыми числами. Энергия МО образуемых из s-АО (σ_s), ниже энергии МО, образуемых p-АО или d-АО.

Энергетическая диаграмма образования двухатомных молекул второго периода в рамках теории МО представлена на рис. 4.10.

Обе вышеуказанные диаграммы можно использовать в практических целях для составления электронных конфигураций молекул конкретных соединений элементов первого (рис. 4.9) второго (рис. 4.10) периодов периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Образование химической связи в методе МО записывают через электронные конфигурации атомов и молекул. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле водорода (H_2) может быть записано следующим образом:



В данном случае электроны каждого атома водорода перейдут с атомных 1s-орбиталей на связывающую МО, а разрыхляющая МО остается свободной. Порядок связи будет составлять $n = (N_{св} - N_{разр})/2 = (2 - 0) / 2 = 1$, т.е. $n > 0$, что свидетельствует об образовании молекулы H_2 .

В отличие от метода ВС с помощью метода МО легко можно объяснить, почему существуют частицы H_2^+, H_2^-, H_2^+ , но не образуются частицы H_2^{2-} и почему благородные газы (VIII группа) не образуют двухатомных молекул.

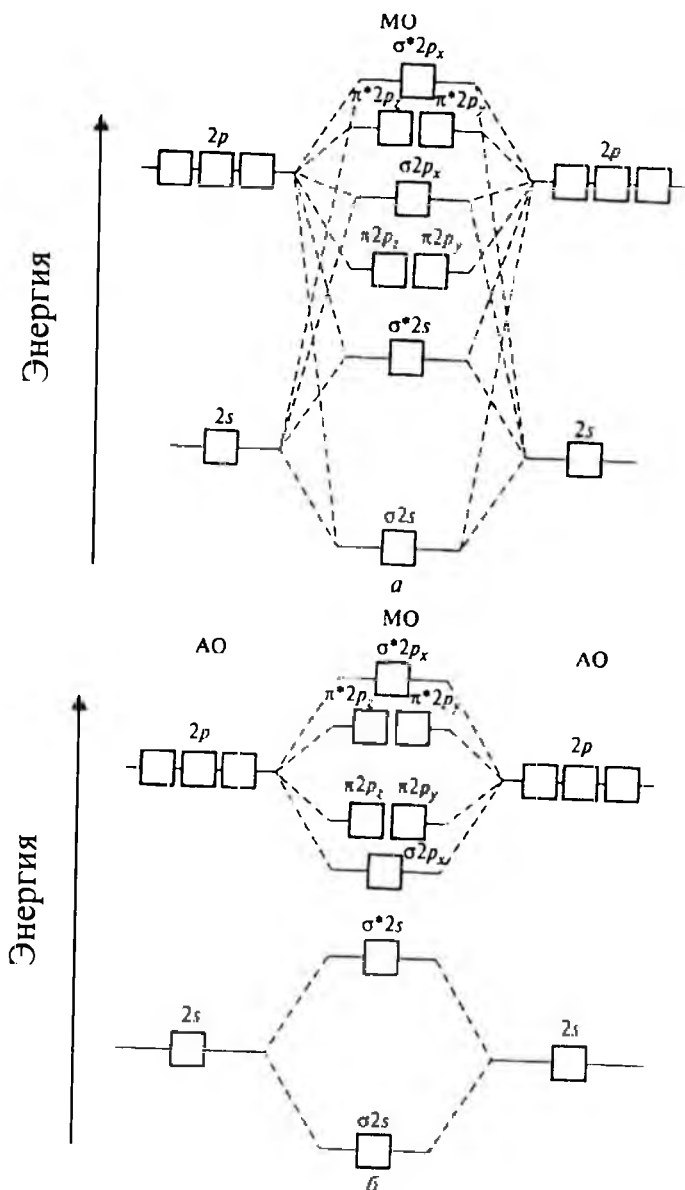
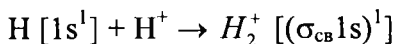


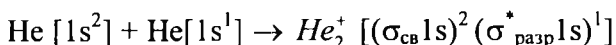
Рис 4.10. Диаграмма энергетических уровней АО и МО двухатомных молекул от начала до N_2 , (а) и от O_2 до конца второго периода (б)

При образовании молекулярного иона H_2^+ единственный электрон переходит с атомной орбитали $1s$ на связывающую МО, что может быть выражено следующей электронной конфигурацией:



При этом порядок связи будет составлять $n = (N_{св} - N_{разр})/2 = (1-0)/2 = 0,5$, т.е. $n > 0$, что свидетельствует об образовании молекулярного иона H_2^+ .

При образовании молекулярного иона H_2^+ , имеющего всего 3 электрона, на связывающей МО, согласно принципу Паули, могут разместиться только 2 электрона, поэтому третий электрон занимает разрыхляющую МО. При этом порядок связи будет составлять $n = (N_{св} - N_{разр})/2 = (2-1)/2 = 0,5$, т.е. $n > 0$, что свидетельствует об образовании молекулярного иона H_2^+ . Электронная схема этого процесса выглядит следующим образом:



В системе из двух атомов гелия имеются 4 электрона, одни из которых находятся на связывающей МО, а два – на разрыхляющей. Поэтому порядок связи будет составлять $n = (N_{св} - N_{разр})/2 = (2 - 2)/2 = 0$, что свидетельствует о невозможности образования молекул He_2 .

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов и молекул, энергия взаимно компенсирующих друг друга связывающих и разрыхляющих МО, не участвующие в образовании химической связи и называемых внутренними несвязывающими МО, в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например К. Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы Li_2 имеет

формулу $\text{Li}_2 [\text{K}_1(\sigma 2s)^2]$, молекулы N_2 – формулу $\text{N}_2 [\text{K}_1\text{K}_2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi 2p_x)^2]$ и т.п.

4.3. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Межмолекулярное взаимодействие – это электромагнитное взаимодействие электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой молекулы. Сила этого взаимодействия зависит от расстояния между молекулами и их взаимной ориентации. Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие – это взаимодействие между полярными молекулами. При сближении полярные молекулы ориентируются относительно друг друга противоположно заряженными концами диполей с возникновением связи. Чем более полярны молекулы, тем прочнее связь. С повышением температуры ориентационное взаимодействие ослабляется, так как усиление теплового движения молекул нарушает их ориентацию. Энергия этого взаимодействия пропорциональна электрическому моменту диполя в четвертой степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами диполей в шестой степени и абсолютной температуре в первой степени.

Индукционное взаимодействие – это взаимодействие между полярными и неполярными молекулами. При этом полярные молекулы деформируют электронное облако неполярных молекул, вызывая возникновение у них временного (наведенного) электрического момента диполя. Впоследствии молекулы взаимодействуют по механизму ориентационного взаимодействия как диполи. Энергия индукционного взаимодействия пропорциональна электрическому моменту диполя во второй степени и обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени.

Энергия этого взаимодействия значительно меньше энергии ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия.

Дисперсионное взаимодействие – это взаимодействие между неполярными молекулами. Механизм этого взаимодействия может быть описан следующим образом. Вследствие движения электронов у некоторых молекул может происходить небольшая мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию в распределении зарядов. Возникает небольшой существующий очень короткое время диполь. Между этим диполем и соседней молекулой возникает взаимодействие, приводящее к появлению в ней мгновенного наведенного (индуцированного) диполя. Впоследствии образовавшиеся таким образом диполи взаимодействуют между собой. Энергия дисперсионного взаимодействия пропорциональна поляризуемости молекул (способности молекулы к образованию диполя под воздействием электрического поля) и обратно пропорциональна расстоянию между центрами частиц. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственно возможным типом межмолекулярного взаимодействия.

Все три типа межмолекулярного взаимодействия часто называют **вандерваальсовыми силами** (в честь голландского физика Ван-дер-Ваальса, который впервые принял их во внимание для объяснения свойств реальных газов). Энергия всех видов вандерваальсового взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между центрами молекул в шестой степени. При сильном сближении молекул проявляются силы отталкивания, которые обратно пропорциональны расстоянию между молекулами в двенадцатой степени. Поэтому зависимость результирующей энергии вандерваальсового взаимодействия (E_v) от расстояния между молекулами (ℓ_v) выражается уравнением:

$$E_B = \frac{a}{\ell_B^6} + \frac{b}{\ell_B^{12}}$$

где a и b – постоянные.

С увеличением размера молекул растет их поляризуемость и энергия дисперсионного притяжения. Ориентационное взаимодействие вносит значительный вклад в вандерваальсовы силы лишь в случае взаимодействия молекул с большим электрическим моментом диполя. С увеличением суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия возрастает температура кипения жидкостей, а также теплота их испарения. Суммарная энергия вандерваальсового взаимодействия молекул на 1–2 порядка ниже энергии химических связей.

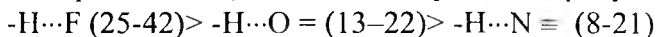
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Водородная связь – это связь между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и атомом, обладающим высокой электроотрицательностью и имеющим свободную пару электронов (например, F, O, N), другой или той же молекулы.

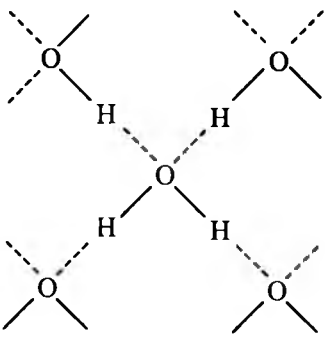
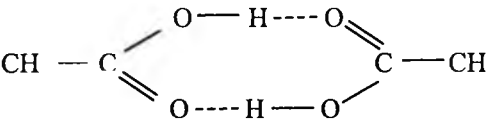
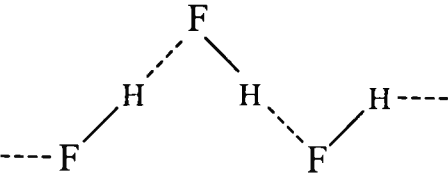
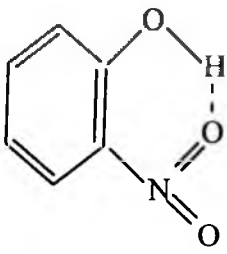
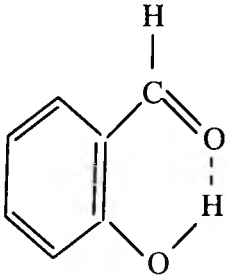
Примеры внутримолекулярной водородной связи

Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер. Если водородная связь образуется между атомами разных молекул, она называется межмолекулярной, а если между атомами одной молекулы – внутримолекулярной. В графическом виде водородная связь изображается точками.

Энергия водородной связи возрастает с увеличением электроотрицательности и уменьшением размера отрицательно поляризованного атома. Поэтому наиболее прочные водородные связи возникают, когда в качестве последних выступают атомы F, O или N. Энергия связи (кДж/моль) возрастает в ряду:



Примеры водородной связи

Примеры межмолекулярной водородной связи	Примеры внутримолекулярной водородной связи
а) между молекулами воды  б) между молекулами уксусной кислоты  в) между молекулами фтороводородной кислоты 	а) в молекуле <i>o</i> - нитро-фенола  б) в молекуле салицилового альдегида 

Аномальные свойства HF в водном растворе объясняются повышенной склонностью фтороводорода к полимеризации. Даже при $T_{\text{кип}}$ безводный фтороводород в парах полностью димеризован $(\text{HF})_2$. С понижением температуры степень полимеризации возрастает. По способности полимеризоваться HF напоминает воду, которая в конденсированной фазе существует в виде ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Несмотря на высокую электроотрицательность у хлора, водородная связь $\text{--H}\cdots\text{Cl}$ – относительно слабая из-за большого размера его атома.

Энергия водородной связи имеет промежуточное значение между энергией ковалентной связи и вандерваальсовых сил.

При возникновении водородных связей образуются димеры, тримеры, полимерные, кольцевые и более сложные структуры.

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Если одна из двух молекул имеет атом со свободными орбиталями, а другая – атом с парой неподеленных электронов, то между ними происходит, в первом приближении, донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее к образованию ковалентной связи. В результате такого взаимодействия могут образовываться комплексные соединения сложного состава. Например, при взаимодействии KF и PF_5 образуется соединение KPF_6 , которое может быть записано в виде $\text{K}[\text{PF}_6]$.

Комплексными (координационными) соединениями называются молекулярные соединения, в узлах кристаллической решетки которых содержатся сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворах.

Теория комплексных соединений разрабатывалась А.Вернером. Основателем отечественной химической школы по всестороннему изучению комплексных соединений является Л.А. Чугаев.

В структуре комплексных соединений различают внутреннюю (координационную) и внешнюю сферы. Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и лигандов (от лат. *liganda* — то, что должно быть связано). При написании формулы комплексного соединения его внутренняя сфера (комплексный ион) заключается в квадратные скобки.

Комплексообразователем во всех случаях образования комплексов является катион. К наиболее распространенным комплексообразователям относятся катионы d-элементов VII, VIII, I и II групп, например, Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Au^{3+} , Pt^{4+} и т.д.

При образовании комплекса центральный ион (комплексообразователь) может присоединять различное число атомов, ионов или молекул (лигандов). Например, в комплексном ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

Co^{3+} — комплексообразователь; NH_3 — лиганд.

Число лигандов, присоединяемых к центральному иону, зависит от индивидуальных свойств комплексообразователя и самих лигандов. Наивысшее число атомов, ионов или молекул, которое комплексообразователь может связать в комплекс, называют максимальным координационным числом этого комплексообразователя. Большинство комплексообразователей имеют координационное число, равное 4, 6 и 2. У одного и того же иона в разных соединениях могут быть различные координационные числа (однако в большинстве случаев координационное число равно удвоенной степени окисления комплексообразователя).

Заряд (степень окисления) комплексобразователя	Координационное число
+1	2, 3
+2	4, 3, 6
+3	4, 5, 6
+4	6, 8

Наиболее характерные координационные числа выделены жирным шрифтом.

Электронейтральные лиганды обычно могут присоединяться к комплексобразователю в большем числе, чем ионы противоположного знака, например: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.

Чем меньше объем лиганда, тем больше координационное число комплексобразователя. Например, с ионами Cl^- , Br^- , I^- алюминий (Al) проявляет координационное число 4, а с ионом F^- - 6, например, $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$.

Число мест, занимаемых каждым лигандом во внутренней сфере комплекса, называется координационной емкостью лиганда. Для большинства лигандов координационная емкость равна 1, реже 2. Анионы галогенов (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), ион CN^- , молекулы NH_3 и H_2O занимают в комплексах одно координационное место и называются моодентатными лигандами. Ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} занимают по два координационных места и называются бидентатными лигандами. Лиганды с большей емкостью называются полидентатными.

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой положительных и отрицательных зарядов центрального иона и координирующихся вокруг него лигандов.

Пример. Определите величину заряда (z) комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{z\pm}$, если степень окисления железа равна +3.

Решение. Известно, что общий заряд циангруппы (CN^-) составляет -1. Тогда заряд данного комплексного иона будет

равен:

$$z = (+3) + 6 \cdot (-1) = -3,$$

т.е. можно написать формулу данного комплексного иона как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

По структурной формуле комплексного соединения возможно так же определить степень окисления комплексообразователя, учитывая тот факт, что вся молекула комплексного соединения электронейтральна.

Пример. Определите степени окисления (z) железа (Fe) и кремния (Si) в следующих комплексных соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

Решение. Известно, что степени окисления калия (K) и водорода (H) равны $+1$, фтора (F) -1 , а общий заряд цианогруппы (CN), как аниона циановодородной (синильной) кислоты (HCN), тоже -1 .

Учитывая, что молекула $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ электронейтральна, можно написать:

$$4 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +2,$$

т.е. степень окисления Fe в данном соединении равна $+2$.

Аналогичным образом можно определить степень окисления Si в $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$:

$$2 \cdot (+1) + z + 6 \cdot (-1) = 0; \quad z = +4,$$

т.е. степень окисления Si в данном соединении равна $+4$.

КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Классификация по принадлежности к определенному классу соединений:

а) комплексные кислоты – во внешней сфере комплекса находятся ионы водорода: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$;

б) комплексные основания – во внешней сфере комплекса находятся ионы гидроксида: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;

в) комплексные соли – во внешней сфере комплекса находятся ионы металлов или кислотные остатки: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

2. Классификация по природе лигандов:

а) аквакомплексы – соединения, в которых лигандами являются молекулы воды: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$;

б) аммиакаты – соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;

в) ацидокомплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов анионы различных кислот: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – цианидный, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – иодидный и т.д.;

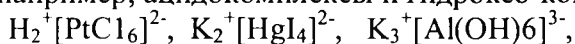
г) гидроксокомплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксидные группы: $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

3. Классификация по заряду комплекса:

а) катионные комплексы – соединения, в которых комплексный ион имеет положительный заряд: к ним относятся, например, аквакомплексы и аммиакаты – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}\text{Cl}_4^-$;

в) анионные комплексы – соединения, в которых

комплексный ион имеет отрицательный заряд: к ним относятся, например, ацидокомплексы и гидроксо-комплексы –

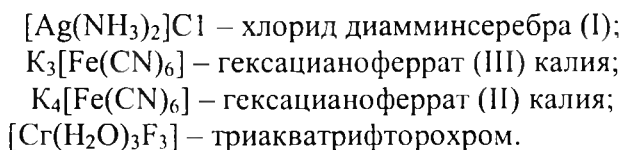


в) катионно-анионные комплексы – соединения, содержащие одновременно комплексный катион и комплексный анион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$;

г) нейтральные комплексы (не имеют внешней сферы) – комплекс электронейтрален, его заряд равен нулю: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

Наименования комплексным соединениям дают по общему правилу: сначала называют анион, а затем – катион в родительном падеже. При наименовании комплексного катиона сначала указывают числа (используя греческие числительные: ди-, три-, тетра-, пента- и т.д.) и названия нейтральных лигандов, причем вода называется «аква», а аммиак – «аммин», затем указывают числа и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl – хлоро-, SO_4^{2-} – сульфато-, OH^- – гидроксо- и т.д.); последним называют комплексообразователь, указывая в скобках римской цифрой степень его окисления. В случае комплексных анионов название комплексообразователя заканчивается суффиксом «ат». Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень окисления его не указывают.

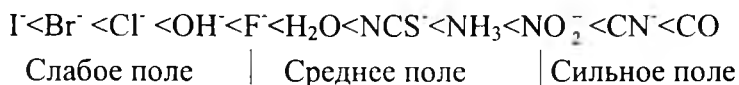
Пример.



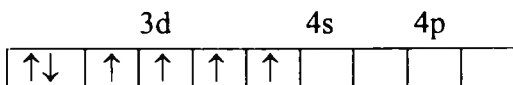
КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теоретические объяснения природы химической связи в комплексных соединениях даются с позиций разнообразных современных квантово-механических теорий, таких, как теории кристаллического поля, метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей.

Теория кристаллического поля рассматривает комплексообразование с электростатической точки зрения, как образование ионной связи в этих соединениях. Лиганды электростатически представляют собой дипольные структуры (аммиак, вода и др, образующие с ионом – комплексообразователем ион-дипольную связь. Теория кристаллического поля объясняет комплексообразование как результат изменения электронного состояния комплексообразователя под влиянием лигандов. В комплексообразователе происходит расщепление энергетических подуровней d-орбитали и их энергии становятся не одинаковыми. Меняется распределение электронов, изменяется магнитный момент комплекса и т.д. По влиянию на величину энергии расщепления у 3d-элементов лиганды располагаются в ряд, получивший название спектрохимического:



Под действием лигандов с сильным полем при образовании комплексных соединений может происходить перераспределение электронов на d-подуровнях комплексообразователя с образованием электронных пар. Например, в октаэдрическом поле лигандов CN^- электронная конфигурация иона Fe^{2+}



перестраивается в конфигурацию



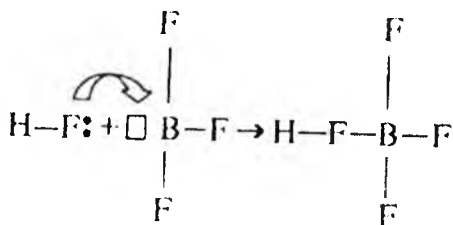
Теория кристаллического поля позволила объяснить магнитные, оптические и другие свойства комплексных соединений. Однако она оказалась неприменимой к комплексам s- и p-элементов. Комплексные соединения щелочных элементов реально существуют ($[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$ и др). Комплексные соединения элементов второй главной подгруппы минимально прочны в случае бериллия (гидроксокомплексы) за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия центрального атома и лигандов. В ряду катионов третьей главной подгруппы самым сильным комплексообразователем является Al^{3+} , поскольку его ионный радиус достаточно мал и поэтому плотность положительного заряда велика, с координацией также за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия.

Теория молекулярных орбиталей основывает объяснение строения комплексных соединений на представлении об образовании и молекулярных орбиталей, каждая из которых распространена на все ядра системы. Например, в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, согласно этой теории, образуются молекулярные орбитали вокруг ядра атома железа (Fe), ядер шести атомов углерода C и ядер шести атомов азота N, в поле которых движутся электроны. Сложность теоретических расчетов молекулярных орбиталей препятствует дальнейшему развитию этой теории применительно к комплексным соединениям.

Наиболее просто и, вместе с тем обоснованно, строение комплексных соединений объясняется теорией валентных свя-

зей. В основе этой теории лежат представления о донорно-акцепторном характере образования ковалентной связи между комплексообразователем и лигандами. Комплексообразователь, как правило, предоставляет свободные орбитали, а лиганды — электронные пары.

Например, при образовании комплексного соединения $\text{H}[\text{BF}_4]$ из молекул фтороводорода (HF) и трифторида бора (BF_3) донором электронной пары служит анион F^- (молекулы HF), а акцептором — атом бора (B) (молекулы BF_3), обладающий незанятой орбиталью внешнего электронного подуровня, который при комплексообразовании переходит в состояние sp^3 -гибридизации:



При этом образуется комплексный ион $[\text{BF}_4]^-$ с sp^3 -гибридизацией и тетраэдрической конфигурацией. Такую же геометрическую конфигурацию (тетраэдр) имеют некоторые комплексы элементов подгруппы цинка, например, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Ионы этих металлов, в соответствии со своей электронной конфигурацией (у Zn^{2+} — $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^04\text{p}^0$, Cd^{2+} — $[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^05\text{p}^0$, Hg^{2+} — $[\text{Xe}]5\text{d}^{10}6\text{s}^06\text{p}^0$), предоставляют для электронных пар лигандов одну s- и три p-орбитали, причем осуществляется sp^3 -гибридизация, отвечающая размещению лигандов в вершинах тетраэдра.

В общем случае донорно-акцепторные гибридные связи образуются за счет неподеленных пар электронов лигандов. Они возникают при перекрывании вакантных орбиталей центрального атома заполненными орбиталями лигандов.

Пара неподеленных электронов лигандов дает координационную связь с центральным атомом, т.е. простую σ -связь.

Пример. Рассмотрим образование химических связей в комплексных ионах $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

а) Распределение валентных электронов атома никеля (Ni) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$ по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d				
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$								

При потере двух электронов с подуровня 4s образуется соответствующая электронная конфигурация иона никеля (Ni^{2+}):

3d					4s	4p			4d				
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$									

Таким образом, у иона Ni^{2+} на внешней оболочке имеются вакантные 4s-, 4p- и 4d-орбитали. При взаимодействии аммиака (NH_3) и иона Ni^{2+} образуется комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, в котором шесть лигандов среднего поля NH_3 образуют шесть ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Общая электронная конфигурация образовавшегося комплексного иона выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d				
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			
					$\text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3 \quad \text{NH}_3$								

Для него характерна sp^3d^2 -гибридизация за счет участия внешних d-орбиталей (4d) (октаэдрическое строение). Образованный комплекс содержит два неспаренных электрона (парамагнитен).

б) Распределение валентных электронов атома кобальта (Co)

с электронной структурой $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$ по уровням выглядит следующим образом:

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓								

При потере трех электронов (двух с подуровня 4s и одного с подуровня 3d) образуется соответствующая электронная конфигурация иона кобальта (Co^{3+}):

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑	↑	↑	↑									

Таким образом, у иона Co^{3+} , так же как и у Ni, на внешней оболочке имеются вакантные 4s-, 4p- и 4d-орбитали. Однако в этом случае под действием сильного поля лиганда (CN^-) в ионе Co^{3+} происходит перераспределение электронов подуровня 3d с образованием следующей структуры ($3d^6$ -гибридизация):

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑↓											

При такой перегруппировке освобождаются еще две d-орбитали (3d), имеющие более низкую энергию. Поэтому в образовании комплекса $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{5-}$ принимают участие внутренние d-орбитали (3d), а не внешние, и соответствующий комплексный ион имеет строение:

3d					4s	4p			4d				
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
CN					CN	CN	CN	CN					

Здесь орбитали гибридизованы по типу sp^3d^2 . Они

полностью заполнены электронами, поэтому образовавшийся комплекс $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ диамагнитен.

Диамагнитные и парамагнитные свойства частиц и молекул связаны с отсутствием или наличием неспаренных электронов в их структурах.

ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

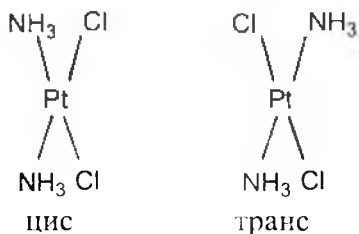
Изомерия – это явление существования изомеров, т.е. веществ, имеющих одинаковый состав, но разное строение и за счет этого отличающихся по свойствам.

Известно несколько видов изомерии комплексных соединений:

1) **гидратная изомерия** характеризуется различным расположением молекул воды и внешнесферных ионов между внутренней и внешней сферами комплексного соединения, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

2) **ионизационная изомерия** характеризуется различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплекса, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$;

3) **геометрическая (цис-, транс-) изомерия** характеризуется различным пространственным расположением лигандов вокруг комплексообразователя. Например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ существует в виде цисизомера (одинаковые лиганды находятся по одну сторону от комплексообразователя) и трансизомера (одинаковые лиганды находятся по разные стороны комплексообразователя).



ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

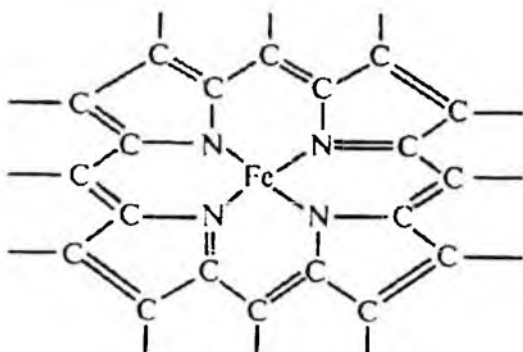
При взаимодействии некоторых органических соединений с катионами комплексообразователя (Ni, Co, Fe, Cu, Hg, Pb, Cd, Au и т.д.) получают своеобразные комплексные соединения, называемые внутрикомплексными соединениями. Атом комплексообразователя в таких соединениях оказывается внутри молекулы.

Для образования внутрикомплексных соединений требуется участие органических веществ, которые одновременно содержат функциональные группы, водород которых способен вытесняться ионами комплексообразователя, а также функциональные группы, способные координационно связываться с центральным ионом.

К числу функциональных групп, содержащих ионы водорода, способные вытесняться ионами комплексообразователя, относятся: карбоксильная ($-\text{COOH}$), гидроксидная ($-\text{OH}$), оксимная ($=\text{NOH}$), сульфоновая ($-\text{SO}_3\text{H}$), первичная аминогруппа ($-\text{NH}_2$), вторичная аминогруппа ($=\text{NH}$), гидросульфидная ($-\text{SH}$).

К числу функциональных групп, с которыми атомы комплексообразователя способны связываться координационно, относятся: $\equiv\text{N}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{S}-$, $=\text{NOH}$, $-\text{N}=\text{N}-$.

Внутрикомплексные соединения характеризуются наличием циклических группировок, представляющих преимущественно пяти- и шестизвенные циклы. Центральные атомы металла-комплексообразователя в них зажаты лигандами как бы в «клещи». Поэтому внутрикомплексные соединения представляют собой частный случай так называемых «клещневидных» (хелатных) соединений, важнейшим из которых является гем-комплекс порфирина с Fe(II) .



Гем входит в состав гемоглобина, выполняющего в организме функцию переносчика кислорода. Активным центром в процессе связывания кислорода является атом железа (II) гема. Процесс присоединения кислорода обратим: в легких, где парциальное давление кислорода высокое, молекула O_2 присоединяется к атому железа (II), а в тканях, где парциальное давление кислорода низкое, кислород высвобождается.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ВЕЩЕСТВАХ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ

В твердом состоянии большинство веществ имеет кристаллическое строение с упорядоченным расположением частиц (молекул, атомов, ионов), составляющих кристалл. Это расположение можно представить в виде кристаллической решетки, в узлах которой лежат центры указанных частиц.

В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от того, какие силы взаимодействия преобладают между ними, различают молекулярные, атомные, ионные и металлические решетки.

В узлах молекулярных кристаллических решеток находятся молекулы, связанные между собой слабыми вандерваальсовыми (межмолекулярными) силами. Внутри молекул атомы соедине-

ны существенно более прочными ковалентными связями. Веществ с молекулярной кристаллической решеткой очень много. К ним принадлежат неметаллы (за исключением углерода и кремния), все органические соединения с неионной связью и конденсированные газы. Вследствие слабой связи между молекулами, вещества с этим типом кристаллической решетки характеризуются низкими температурами плавления, большим коэффициентом теплового расширения, высокой сжимаемостью и малой твердостью.

В узлах атомных кристаллических решеток находятся атомы, связанные между собой прочными ковалентными неполярными (или малополярными) связями. Веществ, обладающих этим типом кристаллической решетки, сравнительно немного. К ним принадлежат алмаз, кремний и некоторые неорганические соединения, как SiO_2 , ReO_3 , ZnS и др. Эти вещества характеризуются высокой твердостью, тугоплавкостью и нерастворимостью в различных растворителях. Такие свойства указанных соединений обусловлены прочностью ковалентной связи между их атомами в кристаллической решетке.

В узлах ионных кристаллических решеток находятся, чередуясь, катионы и анионы, связанные между собой ионными связями. К соединениям с этим типом кристаллической решетки относятся большинство солей и некоторые оксиды. Прочность веществ с ионными кристаллическими решетками ниже, чем веществ с атомными кристаллическими решетками, но выше, чем веществ с молекулярными кристаллическими решетками. Вещества с ионным типом кристаллической решетки отличаются ионной проводимостью, высокой температурой плавления, низкой летучестью и хрупкостью.

В узлах металлических кристаллических решеток находятся Катионы металлов, связь между которыми осуществляется за счет делокализованных электронов, принадлежащих кристаллу В целом (металлическая связь). Этот тип связи из-за большой Подвижности электронов обеспечивает такие специфические

свойства металлов, как высокая электропроводность, теплопроводность, пластичность и восстановительная способность.

Тот или иной вид химической связи в чистом виде в кристаллах встречается редко. Обычно между частицами существуют сложные взаимодействия, которые возникают за счет наложения двух или более видов связей.

В некоторых кристаллах с молекулярной решеткой, например, H_2O , HF и т.п., наряду с вандерваальсовыми силами возникают водородные связи, значительно упрочняющие кристаллы.

Ионная связь в чистом виде практически не существует, так как в кристаллах с ионной решеткой также действует и ковалентная связь, поэтому можно говорить лишь о той или иной степени ионности, которая возрастает с увеличением разности электроотрицательностей частиц в кристаллах.

У металлов, относящихся к d- или f-элементам, наряду с нелокализованной металлической связью могут действовать локализованные ковалентные связи между атомами, ими неспаренные d- и f-электроны, при этом возрастает температура плавления и прочность металлов.

В кристаллах с атомными кристаллическими решетками у с ковалентной связью могут существовать вандерваальсовы силы, например, у одной из аллотропических модификаций углерода – графита. При образовании кристаллов графита у атомов углерода происходит sp^2 -гибридизация с образованием плоских структур, между которыми возникает слабое вандерваальсово взаимодействие. Из-за слабых вандерваальсовых сил между слоями (энергия связи 17 кДж/моль) графит очень мягок, легко расслаивается, что позволяет использовать его как смазку и как наполнитель стержней карандашей.

5. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания. Она основана на законах термодинамики, установленных опытным (эмпирическим) путем, так называемых началах, из которых могут быть выведены все зависимости между термодинамическими величинами, позволяющими рассчитывать энергетические эффекты и энергозатраты, а также предсказывать возможность и направление протекания химических реакций.

ПОНЯТИЯ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ, РАБОТА, ТЕПЛОТА

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, фактически или мысленно обособленных от окружающей среды.

Каждое вещество или группа веществ, находящихся при определенном давлении p и температуре T , рассматриваются в термодинамике как термодинамическая система. Ее свойства можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями: внутренней энергии (U), энтальпии (H), энтропии (S), энергии Гиббса (G) и энергии Гельмгольца (F). К основной особенности этих функций относится их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы.

Термодинамика не рассматривает движение систем как целого, поэтому вместо полной энергии системы в термодинамике оперируют понятием внутренней энергии U , то есть энергией системы за исключением той ее части, которая связана с взаимодействием системы с внешними полями и энергией движения системы как целого. Внутренняя энергия

включает энергию теплового движения микрочастиц вещества и энергию их взаимодействия.

Внутреннюю энергию нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Однако можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в виде теплоты Q или работы W .

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела передается в форме теплоты менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа W является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой, за счет перемещения вещества под действием тех или иных сил.

Принято считать работу положительной, если она совершается системой, а количество теплоты положительно в случае его приобретения системой. Теплота и работа измеряются в одинаковых единицах – джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (МДж). В отличие от внутренней энергии, теплота и работа зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Предпосылкой к формулировке первого начала термодинамики был отказ в 1755 г. Французской Академии наук «раз и навсегда» принимать к рассмотрению проекты вечного двигателя первого рода, то есть совершающего работу без пополнении энергии. Свою математическую формулировку первое начало получило лишь после установления механического эквивалента теплоты.

Согласно первому началу термодинамики, термодинамическая система характеризуется функцией состояния – внутренней энергией U , изменения которой ΔU могут происходить только вследствие подвода (или отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты Q или работы. Величина изменения внутренней энергии равна разности полученной системой в каком-либо процессе теплоты, в том числе и в результате химической реакции, и произведенной ею работы, и не зависит от условий проведения процесса (одна из основных особенностей характеристических функций), а определяется только исходным и конечным состоянием системы:

$$\Delta U = Q_A$$

Отсюда следует, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой:

$$Q = \Delta U + Q_A$$

Если на систему, находящуюся в изобарических условиях ($p = \text{const}$), не действуют никакие другие силы, то работа совершается в форме работы расширения:

$$A = p\Delta V$$

В этом случае вышеприведенное уравнение принимает следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$ $\Delta V = V_2 - V_1$, получим:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

В термодинамике для характеристики состояния системы вводится понятие энтальпии.

Энтальпией (H) называется функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии системы (U) и работы расширения [произведения давления на объем системы (pV)].

$$H = U + pV$$

Используя это понятие, получим, что в случае изобарического процесса ($p = \text{const}$), теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии в системе:

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

Как и другие характеристические функции, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение ΔH , обычно относят к 1 молю вещества и выражают в кДж/моль.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции. При изобарических условиях

($p=\text{const}$) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH . Он называется также энтальпией реакции. Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энтальпии ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 5.1), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается ΔH^0 . Так как тепловой эффект реакции в небольшой степени зависит от температуры, то она обычно указывается в нижнем индексе энтальпии, например ΔH_{298} или ΔH_{298}^0 .

Из закона сохранения энергии следует, что если при образовании какого-либо соединения выделяется (или поглощается) некоторое количество теплоты, то при его разложении в тех же условиях такое же количество теплоты поглощается (или выделяется). Поэтому для определения теплового эффекта реакции

Таблица 5.1. Условия стандартного состояния веществ при температуре 298 К

Фазовое состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая жидкость
Газообразное вещество	Парциальное давление 100 кПа (1 бар)
Растворенное вещество	Концентрация (для идеального раствора) или активность (для реального раствора) равна 1 моль/л

можно воспользоваться величинами стандартных теплот (энтальпий) образования веществ (ΔH_{298}^0), которые представляют собой тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из

простых веществ при стандартных состояниях (f - от англ. formation – образование). Размерность кДж/моль. Эти величины с той или иной степенью точности определены для нескольких тысяч веществ и сведены в справочники. Стандартные теплоты образования простых веществ приняты равными нулю.

Так как энтальпия H и внутренняя энергия U являются функциями состояния, то в изохорно- и изобарно-изотермических процессах (соответственно при V или $p = \text{const}$) изменение ΔH или тепловой эффект определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Это современная формулировка закона Г.И. Гесса (1836 г.), основного закона термохимии.

При расчетах теплового эффекта реакции пользуются следствием из закона Г.И. Гесса:

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов (коэффициентов в уравнении реакции).

$$\Delta_r H = \sum i \Delta_f H_{\text{прод.}} - \sum j \Delta_f H_{\text{исх.}},$$

где i и j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пример. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$ при 298 К и постоянном давлении.

Решение. По таблице стандартных теплот образования веществ находим, что $\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3, 298}^0 = -822,16$ кДж/моль, а $\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3, 298}^0 = -1676,0$ кДж/моль. Учитывая то, что стандартные теплоты образования простых веществ Al и Fe равны нулю, получаем:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{Al_2O_3, 298}^0 - \Delta_f H_{Fe_2O_3, 298}^0 = -1676,0 - (-822,16) = -853,84 \text{ кДж/моль}$$

Поскольку в данном примере наблюдается уменьшение энтальпии, то указанная выше реакция протекает с выделением тепла ($Q = 853,84 \text{ кДж/моль}$), т.е. является экзотермической.

Изменение энтальпии нельзя считать решающим фактором, от которого зависит самопроизвольность протекания реакций. Более важную роль играет другое понятие – изменение свободной энергии Гиббса ΔG .

ВТОРОЕ И ТРЕТЬЕ НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

История развития термодинамики такова, что второе начало было сформулировано ранее первого. Исходная формулировка второго начала: невозможен вечный двигатель второго рода, т.е. устройство, в котором все количество теплоты, выделяемой системой, превращается в механическую работу. Возможно лишь частичное превращение теплоты в работу (в противоположность обратному процессу). В 1865 г. Р.Ю. Клаузиус сформулировал второе начало термодинамики следующим образом.

Для любой равновесной термодинамической системы существует однозначная функция состояния, являющаяся мерой ее неупорядоченности, называемая **энтропией** S , изменение которой связано с поглощенной системой теплотой следующим соотношением:

$$\Delta S = \Delta Q / T,$$

где Q – переданное системе количество теплоты;

T – абсолютная термодинамическая температура.

Энтропия S характеризует направление протекания теплообмена между системой и внешней средой, а также направление самопроизвольных процессов в изолированной

системе т.е. в системе, в которой внутренняя энергия остается постоянной при любых изменениях. В таких системах самопроизвольно могут протекать только процессы, характеризующиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), т.е. уменьшением упорядоченности системы.

Это заключение вытекает из уравнения Больцмана, описывающего связь энтропии с термодинамической вероятностью существования системы (W), т.е. с числом характеризующих ее микросостояний (положение частиц в пространстве, их энергия, скорость и направление перемещения в веществе и т.п.). Одно макросостояние, характеризующееся температурой, давлением и объемом, может осуществляться огромным числом микросостояний W . Уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где S – энтропия;

k – константа Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

W – термодинамическая вероятность существования системы, т.е. число возможных микросостояний атомов или молекул системе без изменения ее внутренней энергии.

Согласно этому уравнению, изменение энтропии системы можно выразить следующим образом:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln (W_2 / W_1).$$

В самопроизвольно протекающих процессах более упорядоченные системы переходят в менее упорядоченные, т.е. $W_2 > W_1$, отсюда $\ln (W_2 / W_1) > 0$, следовательно, и $\Delta S > 0$.

Энтропия является величиной, характеризующей меру (степень) неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы конденсации,

кристаллизации, сжатия, упрочнения связей, полимеризации, связанные с увеличением упорядоченности системы, ведут к уменьшению энтропии.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропий. Это вытекает из постулата М. Планка (1911 г.), согласно которому «при абсолютном нуле температуры энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название **третьего закона термодинамики**. Значения энтропии веществ, отсчитанные от этого уровня, называются абсолютными и приводятся в справочниках термодинамических свойств веществ.

Так как энтропия является функцией состояния системы, то ее изменение при протекании химических реакций (по аналогии с энтальпией) может быть выражено следующим образом:

$$\Delta_r S = \sum i S_{\text{прод.}} - \sum j S_{\text{исх.}},$$

где i и j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Таким образом, изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции равно сумме энтропии продуктов реакции за вычетом суммы энтропии исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Для определения изменения энтропии в процессе реакции при стандартных состояниях реагентов и температуре 298 К пользуются величинами **стандартных энтропии веществ** (S_{298}^0), приведенными в справочниках. Размерность стандартной энтропии веществ Дж/(моль · К).

Пример. Вычислите изменение энтропии в газообразной системе в результате протекания реакции $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ при 298 К и постоянном давлении.

Решение. По таблице значений стандартных энтропии веществ находим, что $S_{\text{CO}, 298}^0 = 197,54$ Дж/(моль · К), $S_{\text{CH}_4, 298}^0 = 186,19$ Дж/(моль · К) и $S_{\text{H}_2\text{O}, 298}^0 = 188,7$ Дж/(моль · К). Используя

вышеуказанное уравнение, проводим вычисления:

$$\Delta_p S_{298}^0 = S_{CO,298}^0 + 3 \cdot S_{H_2,298}^0 - S_{CH_4,298}^0 - S_{H_2O,298}^0$$
$$\Delta_p S_{298}^0 = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

ЭНЕРГИЯ ГИББСА И ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Используя связь количества теплоты для равновесных процессов с изменением энтропии, первое начало термодинамики можно переписать в виде:

а) для изобарно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянной температуре и давлении)

$$G = H - TS$$

или

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

где G – энергия Гиббса, измеряется в кДж/моль.

Поскольку энергия Гиббса определяет часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу, то ее также называют **свободной энергией**. Энтропийный фактор ($T\Delta S$), представляющий собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу, называют **связанной энергией**;

б) для изохорно-изотермического процесса (т.е. процесса при постоянной температуре и объеме системы)

$$F = U - TS$$

или

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S,$$

где F – энергия Гельмгольца, измеряется в кДж/моль.

Энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F суммируют энтальпийный и энтропийный факторы и являются критериями самопроизвольно протекающих изобарно-изотермических и изохорно-изотермических процессов соответственно. Зная численные значения ΔH и ΔS , можно рассчитать величины ΔG и ΔF , а по полученным данным предсказать возможность или

невозможность самопроизвольного протекания реакции и оценить влияние температуры на ход этого процесса. В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), а в изохорно-изотермических – энергии Гельмгольца ($\Delta F < 0$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \text{ (изобарно-изотермический процесс);}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \text{ (изохорно-изотермический процесс).}$$

Отсюда для изобарно-изотермических процессов:

если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то имеет место самопроизвольный процесс;

если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то самопроизвольный процесс невозможен.

Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то возможны два варианта: при температурах, близких к абсолютному нулю, $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и $\Delta G > 0$ и самопроизвольный процесс невозможен;

при высоких температурах $|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|$ и $\Delta G < 0$, имеет место самопроизвольный процесс.

Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то также возможны два варианта:

при температурах, близких к абсолютному нулю, $|\Delta H| < |T\Delta S|$ и $\Delta G < 0$; имеет место самопроизвольный процесс; при высоких температурах $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и $\Delta G > 0$, самопроизвольный процесс невозможен.

При изменении независимых параметров состояния системы равновесие в изобарно-изотермических процессах достигается при $\Delta G = 0$, а изохорно-изотермических – при $\Delta F = 0$. Это заключение можно использовать для определения температуры, при которой происходит смена знака ΔG . При достижении равновесия вышеуказанное уравнение приобретает вид $0 = \Delta H - T\Delta S$. Отсюда:

$$T = \Delta H / \Delta S.$$

Изменение энергии Гиббса (Гельмгольца) системы при образовании 1 моль какого-либо соединения из простых веществ,

устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения и обозначается $\Delta_f G_{\theta-\theta a, 298}^0$ ($\Delta_f F_{\theta-\theta a, 298}^0$). Энергия Гиббса (Гельмгольца) образования простых веществ, например, N_2 , O_2 и т.п., принимается равной нулю. Если данное соединение и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) образования называется стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) образования данного соединения и обозначается $\Delta_f G_{\theta-\theta a, 298}^0$ ($\Delta_f F_{\theta-\theta a, 298}^0$). Эти величины для многих веществ можно найти в справочниках.

По аналогии с другими функциями состояния системы энергию Гиббса (Гельмгольца) химической реакции можно рассчитать как сумму энергий Гиббса (Гельмгольца) образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса (Гельмгольца) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

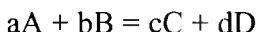
$$\Delta_r G = \sum i \Delta_f G_{\text{прод.}} - \sum j \Delta_f G_{\text{исх.}}$$

$$\Delta_r F = \sum i \Delta_f F_{\text{прод.}} - \sum j \Delta_f F_{\text{исх.}}$$

где i и j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса (Гельмгольца) называется **стандартной энергией Гиббса (Гельмгольца) химической реакции** и обозначается $\Delta_r G_{298}^0$ ($\Delta_r F_{298}^0$)

Связь между $\Delta_r G$ и $\Delta_r G_{298}^0$ выражается уравнением, получившим название **изотермы Вант-Гоффа**, которая для реакции:



записывается в виде:

$$\Delta_r G = \Delta_r G_{298}^0 + RT \ln (p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b),$$

$$\text{или } \Delta_r G = \Delta_r G_{298}^0 + RT \ln (c_C^c c_D^d / c_A^a c_B^b)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – температура в градусах по шкале Кельвина;

$\bar{p}_C, \bar{p}_D, \bar{p}_A, \bar{p}_B$ – относительные парциальные давления соответствующих веществ;

c_C, c_D, c_A, c_B – концентрации соответствующих растворенных веществ (для концентрированных растворов вместо концентраций подставляются активности).

Если $\bar{p}_C = \bar{p}_D = \bar{p}_A = \bar{p}_B = 1$ или $c_C = c_D = c_A = c_B = 1$ моль/л, то $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{298}$.

Учитывая, что $R = 8,31$ Дж/(моль · К) и $\ln = 2,3 \lg$, получаем при 298 К:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ_{298} + 5,71 \lg (p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b)$$

Пример. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ при стандартных состояниях этих веществ при температурах 298 К (25 °С) и > 1110 К?

Решение. Определим величины изменения энтальпии и энтропии реакции при температуре 298 К:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{\text{CaCO}_3, 298} - \Delta_f H^\circ_{\text{CaO}, 298} - \Delta_f H^\circ_{\text{CO}, 298}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -1207,1 - (-635,5) - (-393,51) = -178,09 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \Delta_f S^\circ_{\text{CaCO}_3, 298} - \Delta_f S^\circ_{\text{CaO}, 298} - \Delta_f S^\circ_{\text{CO}, 298}$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 92,88 - 39,7 - 213,68 = -160,5 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Соответственно величина энергии Гиббса равна:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298} = -178,09 - 298 \cdot (-160,5 \cdot 10^{-3}) = -130,26 \text{ кДж/моль}.$$

Так как величина $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$, то реакция при температуре 298 К протекает самопроизвольно.

Для определения температуры, при которой меняется знак энергии Гиббса, т.е. когда $\Delta_r G^\circ_{298}$ станет больше нуля, воспользуемся уравнением, выведенным для условия

равновесия:

$$T = \Delta_p H_{298}^0 / \Delta_p S_{298}^0 = (-178,09)/(-160,5 \cdot 10^{-3}) = 1109 \text{ К.}$$

Таким образом, при температуре $> 1110 \text{ К}$ реакция самопроизвольно не протекает.

Величины стандартных значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса некоторых веществ приведены в табл 5.2.

Таблица 5.2. Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК
Al_2O_3 (к, корунд)	-1676,0	-1580,0	50,94
C (алмаз)	1,83	2,85	2,38
C (графит)	0,00	0,00	5,74
CO (г)	-110,5	-137,14	197,54
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,68
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,11	219,4
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,89	229,5
C ₆ H ₆ (ж)	49,0	124,5	172,8
CH ₃ OH (ж)	-238,6	-166,23	126,8
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,7	-174,76	160,7
CaCO ₃ (кальцит)	-1207,1	-1128,76	92,88
CaO(к)	-635,5	-604,2	39,7
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	-898,5	83,4
Cl ₂ (г)	0,00	0,00	222,96
Fe(к)	0,000	0,00	27,15
FeO(к)	-263,7	-244,3	58,79
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,16	-740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,7	-1014,2	146,4
H ₂ (г)	0,00	0,00	130,58

Продолжение табл. 5.2.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/мольК
HCl(г)	-92,3	-95,27	186,69
H ₂ O(г)	-241,82	-228,61	188,7
H ₂ O(ж)	-285,84	-237,2	70,08
H ₂ S(г)	20,17	-33,01	205,6
N ₂ (г)	0,00	0,00	191,5
NH ₃ (г)	-46,19	-16,66	192,5
NH ₄ Cl(к)	-314,4	-203,0	94,6
NO(г)	90,37	86,71	210,62
NO ₂ (г)	33,50	51,8	240,45
NaCl(к)	-410,9	-384,0	72,33
O ₂ (г)	0,00	0,00	205,04
PbO ₂ (к)	-276,6	-219,0	76,44
S(к, ромб)	0,00	0,00	31,88
Ti(к)	0,00	0,00	30,6
ZnO(к)	-349,0	-318,2	43,5

6. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

Скорость реакции v определяется изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени:

$$v = \pm((c_2 - c_1) / (\tau_2 - \tau_1)) = \pm (\Delta c / \Delta \tau),$$

где c_1 и c_2 – концентрации вещества в моменты времени τ_1 и τ_2 соответственно [знак (+), если скорость определяется по продукту реакции, знак (-) - по исходному веществу].

Мгновенная (истинная) скорость реакции при $\Delta \tau \rightarrow 0$ или скорость реакции в данный момент времени равна:

$$v = \pm dc / d\tau.$$

Скорость реакции в системе СИ имеет единицу измерения моль/м³·с, однако используются также и другие единицы измерения моль/л·с, моль/см³·с, моль/см³·мин.

Реакции протекают при столкновении молекул реагирующих веществ. Их скорость определяется количеством столкновений и вероятностью того, что они приведут к превращению. Число столкновений определяется концентрациями реагирующих веществ, а вероятность реакции – энергией сталкивающихся молекул.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Природа реагирующих веществ

Большую роль играет характер химических связей и строение молекул реагентов. Реакции протекают в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями. Например, для разрыва связей в молекуле H_2 требуется энергия 435 кДж/моль; такие молекулы требуют значительную энергию для диссоциации ковалентной связи. Для разрыва связей в сильнополярных молекулах (HCl , H_2O) требуется меньше энергии, и скорость реакции значительно выше. Реакции между ионами в растворах электролитов протекают практически мгновенно.

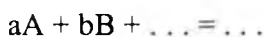
Примеры. Реакция водорода (H_2) с фтором (F_2) при комнатной температуре протекает практически мгновенно с взрывом ($H_2 + F_2 = 2HF$), с бромом (Br_2) – медленно даже при нагревании ($H_2 + Br_2 = 2HBr$), с кислородом (O_2) – при комнатной температуре не протекает, а при $700^\circ C$ проходит быстро с взрывом ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$).

Оксид кальция (CaO) вступает в реакцию с водой энергично, с выделением теплоты ($CaO + H_2O = Ca(OH)_2$); оксид меди (SiO) – не реагирует.

2. Концентрация

С увеличением концентрации (числа частиц в единице объема) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ – скорость реакции возрастает. Эта зависимость описывается основным кинетическим уравнением, приведенным ниже.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.



$$v = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots,$$

где k – константа скорости прямой реакции;

c_A, c_B и т.д. – концентрации исходных веществ А, В и т.д.;

n_A, n_B и т.д. – коэффициенты, называемые **порядками реакции** по веществам А, В и т.д.

Это кинетическое уравнение является выражением **закона действующих масс** для химической кинетики.

Общий порядок реакции (n) определяется как сумма порядков реакции по каждому реагенту:

$$n = n_A + n_B + \dots$$

Порядок реакции зависит от механизма реакции и может изменяться с температурой и давлением. Порядок реакции определяют экспериментально обычно по зависимости скорости реакции от концентрации при постоянной концентрации всех остальных веществ.

Теоретически предсказать порядок реакции трудно, поэтому его определяют экспериментально. Порядок реакции зависит от ее сложности. Однако если реакция простая, т.е. протекает в одну стадию, то порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \Sigma (a + b + \dots).$$

В этом случае вышеуказанное кинетическое уравнение скорости реакции называется **законом действующих масс** для химической кинетики и принимает вид:

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

Уравнение реакции первого порядка: $v = k \cdot c$, например, для реакции $H_2 \rightarrow 2H$; для реакции второго порядка: $v = k c_A c_B$

Пример. Для реакции образования иодида водорода (HI) по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$ скорость прямой реакции, согласно закону действующих масс для химической кинетики, составляет $k_{c_{H_2}c_{I_2}}$. При этом коэффициенты при обоих реагирующих

веществах равны 1, отсюда общий порядок данной реакции $n = 1 + 1 = 2$. Следовательно, рассмотренная реакция относится к реакциям второго порядка.

Однако в большинстве случаев реакции многостадийны. Для таких реакций, как правило, порядки реакции по реагентам не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов.

Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда – третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например, 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка чем третий, неизвестны.

Физический смысл **константы скорости химической реакции** (k) заключается в том, что она численно равна скорости реакции ($v = k$) при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора (вещества, ускоряющего протекание реакции), но не зависит от концентраций реагентов.

Различают **гомогенные и гетерогенные химические реакции**. Гомогенные реакции протекают в однородной среде (газовой, жидкой) или в одной фазе, а гетерогенные – на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Так, единица измерения скорости гетерогенной реакции моль/с, а гомогенной реакции – моль/л·с; константы скорости реакции первого порядка – м/с и соответственно с⁻¹

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы, как величина постоянная, в выражение скорости реакции не входит.

Пример. Напишите выражения скоростей реакций окисления серы (S) и ее диоксида (SO₂), протекающих

соответственно уравнениям: $S_{(г)} + O_{2(г)} = SO_{2(г)}$ и $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$.

Решение. Для решения поставленной задачи воспользуемся законом действующих масс для химической кинетики. Согласно этому закону, в выражение скорости реакции не входит концентрация веществ в твердой фазе. Поэтому скорость реакции окисления серы будет зависеть только от концентрации кислорода:

$$v = k [O_2],$$

в то время как окисление ее диоксида - от концентрации обоих веществ (в большей степени от концентрации диоксида серы):

$$v = k [SO_2]^2, [O_2].$$

3. Температура

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает в 2-4 раза. Ограничение применения этого правила связано с величиной энергии активации (см. ниже), которая при 20°C должна находится на уровне 50 кДж/моль. При увеличении температуры от T_1 , до T_2 изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле:

$$v_{T_2} / v_{T_1} = \gamma^{(T_2 - T_1) / 10}$$

где v_{T_1} и v_{T_2} - скорости реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно;

γ - температурный коэффициент Вант-Гоффа (для многих реакций лежит в пределах 2-4).

Правило Вант-Гоффа применимо только в узком интервале температур. Более точным является уравнение Аррениуса (1889 г.), устанавливающее зависимость константы скорости реакции k от температуры T :

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

где A – предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции;

R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$);

E_a – энергия активации, т.е. та минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы.

Согласно уравнению Аррениуса, тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$ равен $E_a/4,575$. Чем меньше энергия активации, тем больше скорость реакции.

Из вышеприведенного уравнения следует, что предэкспоненциальный множитель равен константе скорости реакции при величине энергии активации равной нулю ($E_a = 0$). При такой величине энергии активации можно было бы предположить, что каждое столкновение частиц должно приводить к химической реакции. Однако, как показал опыт, этого не происходит. Имеется еще одно условие протекания реакций – ориентация молекул. В одном случае она может благоприятствовать, а в другом – препятствовать осуществлению реакции. Влияние ориентации молекул на предэкспоненциальный множитель учитывается с помощью вероятностного фактора, который уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

Таким образом, предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц.

Численные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации определяют графически – соответственно по начальной ординате и углу наклона прямой линии, представляющей опытные данные в координатах $\ln k - 1/T$.

4. Поверхность соприкосновения реагирующих веществ

Для гетерогенных систем (когда вещества находятся в разных агрегатных состояниях) чем больше поверхность соприкос-

повенения, тем быстрее протекает реакция. Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v = k c S$$

где c – концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Иногда важно знать удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности, которая реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v_s = v/S = k c$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например моль/м²·с.

Второй особенностью гетерогенных реакций является то, что их скорость зависит от скорости подвода реагента и скорости удаления с реакционной поверхности продуктов реакции (скорости диффузии).

Поверхность твердых веществ может быть увеличена путем измельчения.

5. Катализ

Катализом называется увеличение скорости реакции под «действием катализаторов, т.е. веществ, которые участвуют в процессе, но к концу реакции остаются химически неизменными. Реакции с участием катализаторов называются каталитическими.

Механизм действия катализаторов связан с уменьшением энергии активации реакции ($A + B \rightarrow \dots$) за счет образования промежуточного соединения (ABK^*), как показано на рис. 6.1. Такое соединение, относящееся к переходному состоянию системы, получило наименование **активированного комплекса**.

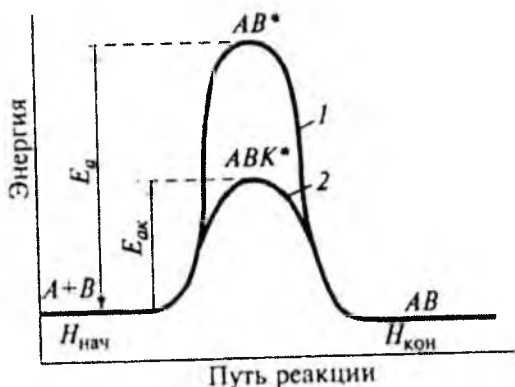


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма химической реакции

В этом комплексе происходит перераспределение электронной плотности между атомами: старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены; новые связи наметились, но еще не образовались.

Время существования этого комплекса невелико 10^{-11} - 10^{-14} с. При его распаде образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества.

Активированный комплекс с участием катализатора ABK^* имеет меньшую энергию, чем комплекс без катализатора AB^* , поэтому энергия активации каталитической реакции $E_{ак}$ меньше энергии активации некаталитической реакции E_a . Уменьшение энергии активации приводит к увеличению числа частиц, способных вступить в реакцию, что и приводит к увеличению ее скорости.

В присутствии катализатора (К) процесс взаимодействия веществ (А) и (В) может происходить по следующей схеме:



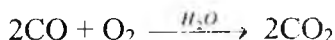
Каталитические процессы по фазовому состоянию подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

При гомогенном катализе реагенты и катализатор составляют одну фазу (вещества находятся в одном агрегатном состоянии), при гетерогенном катализе – разные фазы (вещества находятся в различных агрегатных состояниях).

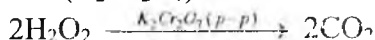
К наиболее распространенным катализаторам относятся: платина (Pt), палладий (Pd), железо (Fe), никель (Ni), оксиды меди (II) (CuO), ванадия (V₂O₅), рутения (RuO₂), цинка (ZnO), кремния (SiO₂) и алюминия (Al₂O₃), алюмосиликаты и цеолиты (Na₂O · nSiO₂ · mAl₂O₃ · xH₂O). До 90% важных химических реакций в промышленности являются каталитическими.

Резко замедлить протекание нежелательных химических процессов в ряде случаев можно, добавляя в реакционную среду ингибиторы (явление «отрицательного катализа»). Ниже приводятся примеры гомогенных и гетерогенных каталитических реакций:

а) Гомогенные каталитические реакции. Окисление оксида углерода (II) (CO) кислородом (O₂) ускоряется в присутствии паров воды (H₂O):



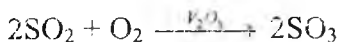
Разложение пероксида водорода (H₂O₂) катализируется раствором дихромата калия (K₂Cr₂O₇):



б) Гетерогенные каталитические реакции. Реакция разложения пероксида водорода (H₂O₂) значительно ускоряется в присутствии твердого диоксида марганца (IV) (MnO₂):



В промышленных условиях окисление диоксида серы (SO₂) кислородом (O₂) осуществляется в присутствии катализатора – оксида ванадия (V₂O₅):



6.2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Большинство химических реакций являются обратимыми, т.е. протекают одновременно в двух противоположных направлениях и не доходят до конца.

Для этих реакций характерно состояние динамического химического равновесия, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. При химическом равновесии концентрации веществ остаются неизменными и называются равновесными концентрациями (обозначаются символами в квадратных скобках). В случае взаимодействия газов равновесные концентрации могут быть заменены равновесными парциальными давлениями (подробно это понятие рассматривается в разделе «Общие свойства растворов»).

Состояние химического равновесия количественно характеризуется **константой равновесия** (K_c или K_p), математическое выражение которой дано в **законе действующих масс** (К. Гильберт и П. Вагге, 1867 г.).

Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, при постоянной температуре, является величиной постоянной, названной константой равновесия K_c .

Для реакции $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$ константа равновесия равна:

$$K_c = k_1/k_2 = ([C]^p [D]^d) / ([A]^m [B]^n)$$

или для газов

$$K_p = (\bar{p}_{p,C}^p \bar{p}_{p,D}^d) / (\bar{p}_{p,A}^m \bar{p}_{p,B}^n)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно;

в квадратных скобках указаны равновесные концентрации веществ (A, B, C и D);

$\bar{p}$ – равновесные парциальные давления соответствующих газов (А, В, С и D).

В выражение константы равновесия входят только концентрации газов и растворенных веществ, а концентрации твердых веществ не входят. Чем больше значение константы равновесия, тем больше выход продуктов реакции.

Константа равновесия зависит от температуры и природм реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

Пример. Напишите выражение константы равновесия реакций $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота, если константа равновесия равна 0,1 и равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л.

Решение. Запишем выражение константы равновесия реакции:

$$K_c = [NH_3]^2 / ([N_2] [H_2]^3),$$

или

$$K_p = \bar{p}_{r, NH_3}^2 / (\bar{p}_{p, N_2} \bar{p}_{p, H_2}^3)$$

Для определения равновесной концентрации азота подставим имеющиеся данные в выражение константы равновесия и получим:

$$0,1 = 0,08^2 / ([N_2] \cdot 0,2^3).$$

Отсюда равновесная концентрация азота будет равна:

$$[N_2] = 0,0064 / (0,1 \cdot 0,008) = 8 \text{ моль/л.}$$

Согласно уравнению реакции для получения 2 молей NH_3 необходим 1 моль N_2 , соответственно для получения 0,08 молей NH_3 потребуется 0,04 моля N_2 . Таким образом исходная концентрация азота была равна:

$$c_{v, N_2} = 8 + 0,04 = 8,04 \text{ моль/л.}$$

Если все реагенты газообразны и их поведение подчиняется

законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить следующим уравнением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta \nu}$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа молей газов в результате реакции (в предыдущем примере $\Delta \nu = 2 - 4 = -2$ и $K_p = K_c \cdot (RT)^{-2}$).

Константа химического равновесия может быть рассчитана изотермы Вант-Гоффа при величине $\Delta G = 0$, являющейся термодинамическим условием химического равновесия, если известно стандартное значение энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p,$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT).$$

При 298 К $\Delta G_{298}^0 = -5,71 \cdot \lg K_{p, 298} = -2,48 \cdot \ln K_{p, 298}$.

Как следует из приведенного уравнения, константа равновесия зависит от температуры. С учетом того, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, вышеуказанное уравнение примет вид:

$$\ln K_p = -\Delta H^0/(RT) + \Delta S^0/R,$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/(RT)) \cdot \exp(\Delta S^0/R).$$

Если принять ΔH^0 и ΔS^0 независимыми от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре равна:

$$(d \ln K_p / dT) = \Delta H^0 / (RT^2).$$

Из этого уравнения (изобары равновесия) следует, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, а эндотермической реакции возрастает с повышением температуры.

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Принцип Ле Шателье (1885 г.): если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие. Положение равновесия также сместится в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия.

1. Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции.

Пример. В какую сторону сместится равновесие реакции получения водорода (H_2) конверсией метана (CH_4) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$, если увеличить концентрацию метана?

Увеличение концентрации CH_4 приведет к ускорению прямой реакции, а, следовательно, к увеличению концентраций продуктов реакции – оксида углерода (II) (CO) и водорода (H_2) и к уменьшению концентрации водяного пара (H_2O). Таким образом, равновесие реакции сдвинется вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции,

2. Увеличение давления (для газов) смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема (т.е. к образованию меньшего числа молей газообразных веществ). Если реакция протекает без изменения объема или числа молей веществ, то изменение давления не влияет на состояние ее равновесия.

Пример. В какую сторону сместится равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ в случае уменьшения давления?

Из уравнения реакции следует, что 1 моль азота (N_2) реагирует с 3 молями водорода (H_2), т.е. общее количество реагентов составляет $1+3=4$ моля, с образованием 2 молей аммиака (NH_3). Так как левой части уравнения имеются 4 моля веществ, а в правой – только 2, то при понижении давления

равновесие реакции сместится в сторону большего количества молей вещества, т.е. в левую сторону (в сторону образования реагентов). Поэтому синтез аммиака проводят при высоком давлении ($1,5 \cdot 10^8 - 10^9$ Па).

3. Увеличение температуры смещает положение равновесия в сторону эндотермической реакции (т.е. в сторону реакции, протекающей с поглощением теплоты, $\Delta > 0$), а уменьшение температуры – в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Пример. В какую сторону сместится равновесие реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ ($\Delta H_{298}^0 = -46,19$ кДж), протекающей с выделением тепла (экзотермическая реакция, $\Delta H < 0$), в случае уменьшения температуры?

В данном случае, согласно принципу Ле Шателье, уменьшение температуры приведет к сдвигу равновесия в сторону реакции, проходящей с выделением тепла, т.е. вправо (в сторону реакции образования аммиака NH_3).

Однако тепловой эффект этой реакции невелик, а согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые $10^\circ C$ скорость реакции возрастает в 2–4 раза. Поэтому экономически более годным является синтез аммиака при температуре $400-500^\circ C$.

4. Катализаторы не влияют на положение равновесия, способствуя более быстрому его достижению.

7. РАСТВОРЫ

7.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Раствор - это однородная (гомогенная) многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Растворитель - это вещество, в среде которого равномерно распределены в виде молекул или ионов растворенные соединения. Растворителем считают тот компонент, который в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и полученный раствор. Если же компоненты до растворения находились в одинаковом агрегатном состоянии (например, спирт и вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

Размеры частиц в истинных растворах $\leq 10^{-9}$ м (порядка размеров молекул и ионов).

По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими (морская вода), газообразными (воздух) или твердыми (многие сплавы металлов).

РАСТВОРЕНИЕ КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Растворение-это самопроизвольный процесс взаимодействия растворителя и растворяемого вещества, протекающий для кристаллических соединений с увеличением, а для газов с уменьшением энтропии и уменьшением энергии Гиббса системы, называемый сольватацией (если растворителем является вода – гидратацией).

Растворение протекает с образованием различных по форме прочности продуктов – сольватов или гидратов. При этом участвуют силы как физической, так и химической природы. Вследствие такого рода взаимодействий, процесс растворения компонентов сопровождается различными тепловыми

явлениями.

Энергетической характеристикой растворения является **теплота образования раствора**, рассматриваемая как алгебраическая сумма тепловых эффектов всех эндо- и экзотермических стадий процесса. Наиболее значительными среди них являются:

- поглощающие тепло процессы (эндотермические), такие как разрушение кристаллической решетки, разрывы химических связей в молекулах и т.д.;

- выделяющие тепло процессы (экзотермические), в основном, образование продуктов взаимодействия растворенного вещества с растворителем (гидраты, сольваты) и др.

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии образования сольватов или гидратов растворенного вещества, то растворение происходит с выделением теплоты (наблюдается разогревание).

Так, растворение гидроксида натрия (NaOH) – экзотермический процесс: на разрушение кристаллической решетки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов Na^+ и OH^- выделяется соответственно 422 и 510 кДж/моль (в общем $422 + 510 = 932$ кДж/моль).

Если энергия кристаллической решетки больше энергии гидратации, то растворение протекает с поглощением теплоты (например, при приготовлении водного раствора нитрата аммония (NH_4NO_3) наблюдается понижение температуры).

НАСЫЩЕННЫЕ, НЕНАСЫЩЕННЫЕ И ПЕРЕСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется насыщенным. Например, если

поместить 50 г хлорида натрия (NaCl) в 100 г воды, то при 20°C растворится только 36 г соли, а остальные 14 г останутся избытка в твердой фазе.

Насыщенным называется раствор, который находится в равновесии с другой фазой, представляющей собой избыток иного вещества.

Поместив в 100 г воды при 20°C меньше 36 г NaCl , мы получим ненасыщенный раствор.

При нагревании смеси этой соли с водой до 100°C произойдет растворение 39,8 г NaCl в 100 г воды. Если тепер удалить из раствора нерастворившуюся соль, а раствор осторожно охладить до 20°C , избыточное количество соли не всегда выпадает в осадок и получается пересыщенный раствор. Пересыщенные растворы очень неустойчивы. Помешивание, встряхивание, добавление крупинок соли может вызвать кристаллизацию избытка соли и переход раствора в устойчивое насыщенное состояние.

Ненасыщенный раствор – раствор, содержащий меньше вещества, чем насыщенный.

Пересыщенный раствор – раствор, содержащий больше вещества, чем насыщенный.

РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимость – это способность вещества образовывать с другими соединениями (растворителями) растворы. Динамическое равновесие в растворах жидкостей устанавливается при этом между растворением и образованием (осаждением, кристаллизацией) вещества. Концентрация такого раствора называется растворимостью, c_p . Растворимость определяется максимальным количеством вещества, способным раствориться в данном растворителе при определенных температуре и давлении, т.е. концентрацией насыщенного раствора данного вещества в данном растворителе при заданных условиях.

Предельная растворимость многих веществ в воде или в других растворителях представляет собой постоянную величину. Она является качественной характеристикой растворимости и приводится в справочниках в граммах на 100 г растворителя (при определенных условиях).

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества», растворителя, температуры и давления.

1) Природа растворяемого вещества

Кристаллические вещества подразделяются на:

Р – хорошо растворимые ($> 1,0$ г на 100 г воды);

М – малорастворимые (0,001 г-1,0 г на 100 г воды);

Н – нерастворимые ($< 0,001$ г на 100 г воды).

2) Природа растворителя

При образовании раствора связи между частицами каждой из компонентов заменяются связями между частицами разных компонентов. Чтобы новые связи могли образоваться, компоненты раствора должны иметь однотипные связи, т.е. быть одной природы. Поэтому ионные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо – в неполярных, а молекулярные вещества (неполярные ковалентные связи) – в неполярных растворителях.

3) Влияние температуры

Если растворение вещества является экзотермическим процессом (протекает с выделением тепла), то с повышением температуры его растворимость уменьшается (например, растворение гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) и наоборот. Для большинства солей характерно увеличение растворимости при нагревании.

Практически все газы растворяются с выделением тепла. Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, а с понижением-увеличивается.

4) Влияние давления

С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением- уменьшается.

7.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе (растворе), к объему или массе этой системы называется концентрацией.

Существуют различные способы выражения состава раствора. Наиболее часто используют массовую долю растворенного вещества (w_B) или процентную концентрацию, молярную концентрацию (c_B) и молярную концентрацию эквивалентов ($c_{эк}$).

1) Массовая доля растворенного вещества (w_B) – это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества (m_B) к общей массе раствора (m_p):

$$w_B = m_B / m_p.$$

Массовую долю растворенного вещества (w_B) обычно выражают в долях единицы или в процентах. Например, массовая доля растворенного вещества – хлорида кальция ($CaCl_2$) в воде равна 0,06 или 6%. Это означает, что в 100 г раствора содержится 6 г соли $CaCl_2$ и 94 г (100 – 6) воды.

Пример. Сколько г сульфата натрия (Na_2SO_4) и воды нужно взять для приготовления 300 г 5%-ного раствора?

Решение.

$$m_{Na_2SO_4} = w_B \cdot m_p / 100 = (5 \cdot 300) / 100 = 15 \text{ г},$$

где w_B - массовая доля Na_2SO_4 , в % (5%);

m_p - масса раствора, в г (300 г).

$$m_{H_2O} = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 300 г 5%-ного раствора сульфата натрия надо взять 15 г Na_2SO_4 и 285 г воды.

2) Молярная концентрация (c_B) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Имеет раз-

мерность моль/л.

$$c_B = n_B / V = m_B / (MV),$$

где n_B – количество молей вещества;

V – объем раствора (л);

m_B – масса растворенного вещества (г);

M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

Пример. Какую массу хромата калия K_2CrO_4 нужно взять для приготовления 1,2 л раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

Решение.

$$M_{K_2CrO_4} = 39 \cdot 2 + 52 + 16 \cdot 4 = 194 \text{ г/моль},$$

$$m_{H_2O} = c_{K_2CrO_4} \cdot M_{K_2CrO_4} \cdot V = 0,1 \cdot 194 \cdot 1,2 = 23,3 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 1,2 л раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л нужно взять 23,3 г K_2CrO_4 растворить в воде, а объем довести до 1,2 л.

3) Молярная концентрация эквивалентов вещества в растворе ($c_{эк}$) обозначает число молярных масс эквивалентов данного вещества в 1 л раствора. Размерность – моль-экв./л.

$$c_{эк} = n_B / V = m_B / (M_3 V),$$

где n_B – количество молярных эквивалентов вещества;

V – объем раствора (л);

m_B – масса растворенного вещества (г);

M_3 – молярная масса эквивалентов растворенного вещества (г/моль).

Пример. Рассчитайте молярность и молярную концентрацию эквивалентов у 70%-ного раствора H_2SO_4 при его плотности $\rho = 1,615$ г/мл.

Решение. Для вычисления молярности данного раствора и молярной концентрации эквивалентов в нем надо знать число граммов H_2SO_4 в 1 л раствора.

70%-ный раствор H_2SO_4 содержит 70 г H_2SO_4 в 100 г раствора. Это количество раствора занимает объем:

$$V = m_p / \rho = 100 / 1,615 = 61,92 \text{ мл.}$$

Для определения, сколько г H_2SO_4 будет содержаться в 1 л этого раствора, составим пропорцию:

В 61,92 мл содержится 70 г H_2SO_4

В 1000 мл ---- //---- х г H_2SO_4

Отсюда $x = 70 \cdot 1000 / 61,92 = 1130,49$ г H_2SO_4 . Молярность данного раствора равна:

$$1130,49 / M_{H_2SO_4} = 1130,49 / 98 = 11,53 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация эквивалентов в этом растворе (считая, кислота используется в реакции в качестве двухосновной, и поэтому $M_{\frac{1}{2}H_2SO_4} = M_{H_2SO_4} / 2 = 49$ г/моль) равна:

$$1130,49 / M_{\frac{1}{2}H_2SO_4} = 1130,49 / 49 = 23,06 \text{ моль-экв./л.}$$

Если концентрация раствора выражена в молярной концентрации эквивалентов ($c_{\text{ЭК}}$), то произведение объема раствора (V) на эту величину представляет собой число эквивалентов соответствующего вещества в данном объеме раствора. При разбавлении или концентрировании такого раствора общее количество эквивалентов растворенного вещества не изменится. Отсюда следует, что при проведении указанных операций оказывается справедливым равенство, с помощью которого легко может быть вычислена концентрация вновь полученного раствора:

$$c_{\text{ЭК}, 1} V_1 = c_{\text{ЭК}, 2} V_2.$$

Кроме вышеперечисленных, концентрацию растворов иногда выражают количеством молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Такое выражение концентрации называют **моляльностью раствора (c_m)**. Единица измерения – моль/кг.

$$c_m = n_B / m_p = m_B / (M m_p),$$

где n_b – количество молей вещества;

m_p – масса раствора (г);

m_b – масса растворенного вещества (г);

M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

В аналитической химии для выражения концентрации растворов часто пользуются понятием титра. Титр (Т) – число граммов или миллиграммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Титр, молярная концентрация эквивалентов и молярная масса эквивалентов вещества связаны следующим соотношением:

$$T_b = (c_{\text{эк}} M_3) / 1000.$$

ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ ИЗ ОДНИХ ЕДИНИЦ В ДРУГИЕ

При пересчете массовой доли (процентной концентрации) вещества в молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалентов вещества и наоборот, необходимо помнить, что массовая доля рассчитывается на определенную массу раствора, в то время как молярная концентрация и молярная концентрация эквивалентов вещества – на объем, поэтому для пересчета необходимо знать плотность раствора.

Введем следующие обозначения:

w – массовая доля (процентная концентрация, %) вещества в растворе;

c_b – молярная концентрация раствора (моль/л);

$c_{\text{эк}}$ – молярная концентрация эквивалентов вещества (нормальная концентрация) в растворе (моль/л);

M – молярная масса вещества (г/моль);

M_3 – молярная масса эквивалентов вещества (г/моль);

ρ – плотность раствора (г/см³).

Тогда формулы для пересчета из массовой доли вещества (процентной концентрации) в молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалентов вещества в растворе

(нормальную концентрацию) будут иметь следующий вид:

$$c_v = (w\rho \cdot 10)/M,$$
$$c_{\text{эк}} = (w\rho \cdot 10)/M_z.$$

Этими же формулами можно воспользоваться, если нужно пересчитать молярную концентрацию или молярную концентрацию эквивалентов вещества в растворе в мольную долю вещества (процентную концентрацию).

Пример. Какова молярная концентрация 12%-ного раствора серой кислоты (H_2SO_4) с плотностью $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$ и его молярная концентрация эквивалентов в реакции с гидроксидом натрия $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$?

Решение. Найдем молярную, массу и молярную массу эквивалентов H_2SO_4 :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль},$$

$$M_{z, \text{H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Подставляя необходимые значения в формулы, получим:

а) Молярная концентрация 12% раствора серной кислоты равна:

$$c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = (w\rho \cdot 10)/M = (12 \cdot 1,08 \cdot 10)/98 = 1,32 \text{ моль/л}.$$

б) Молярная концентрация эквивалентов в 12% растворе серной кислоты равна:

$$c_{\text{эк}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = (w\rho \cdot 10)/M_z = (12 \cdot 1,08 \cdot 10)/49 = 2,64 \text{ моль-экв./л}.$$

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию растворов в молярную концентрацию эквивалентов вещества и наоборот. Если молярная масса эквивалентов вещества равна его молярной массе (например, для MCl , KCl , KOH), то молярная концентрация эквивалентов вещества в растворе равна молярной концентрации. Так, раствор хлороводородной (соляной) кислоты (HCl), содержащий 1 молярную массу эквивалентов этого вещества, будет одновременно одномолярным раствором. Однако для большинства соединений молярная масса эквивалентов не равна

молярной массе и, следовательно, молярная концентрация эквивалентов в растворах этих веществ не равна молярной концентрации.

Для пересчета из одной концентрации в другую можно использовать формулы:

$$c_B = c_{\text{эк}}(M_3/M),$$

$$c_{\text{эк}} = c_B(M/M_3).$$

Пример. Молярная концентрация раствора серной кислоты (H_2SO_4) составляет 1 моль/л. Найти молярную концентрацию эквивалентов в этом растворе, если реакция взаимодействия H_2SO_4 с гидроксидом натрия проходит по следующему уравнению $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Найдем молярную массу и молярную массу эквивалентов H_2SO_4 :

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{э, H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98/2 \text{ г/моль.}$$

Подставляя необходимые значения в формулу, получим:

$$c_{\text{эк}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot ((M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{\text{э, H}_2\text{SO}_4}) = 1 \cdot (98/49) = 2 \text{ моль-экв./л.}$$

Пример. Молярная концентрация эквивалентов раствора углекислого натрия (Na_2CO_3) в реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ составляет 0,5 моль-экв./л. Найти молярную концентрацию этого раствора.

Решение. Найдем молярную массу и молярную массу эквивалентов Na_2CO_3 :

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{э, Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 2 = 106/2 = 53 \text{ г/моль.}$$

Подставляя необходимые значения в формулу, получим:

$$c_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = c_{\text{эк}(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \cdot ((M_{\text{э, Na}_2\text{CO}_3} / M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) = 0,5 \cdot (53/106) = 0,25 \text{ моль/л.}$$

УПАРИВАНИЕ, РАЗБАВЛЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, СМЕШИВАНИЕ РАСТВОРОВ

Рассматривая эти процессы на примерах, исходим из того, что имеется m г исходного раствора с массовой долей растворенного вещества w_1 , и плотностью ρ_1 .

Упаривание раствора. В результате упаривания исходного раствора его масса уменьшилась на Δm г. Определить массовую долю раствора после упаривания w_2 .

Решение. Исходя из определения массовой доли, получим выражения для w_1 , и w_2 ($w_2 > w_1$):

$$w_1 = m_1/m$$

(где m_1 – масса растворенного вещества в исходном растворе)

$$m_1 = w_1 m;$$

$$w_2 = m_1/(m - \Delta m) = (w_1 m)/(m - \Delta m).$$

Пример. Упарили 60 г 5%-ного раствора сульфата меди (CuSO_4) до 50 г. Определить массовую долю соли в полученном растворе.

Решение.

$$m = 60 \text{ г};$$

$$\Delta m = 60 - 50 = 10 \text{ г};$$

$$w_1 = 0,05 \text{ (или 5\% раствор)}$$

$$w_2 = (0,05 \cdot 60)/(60 - 10) = 3/50 = 0,06 \text{ (или 6\%-ный раствор)}.$$

Концентрирование раствора. Какую массу вещества (x г) надо дополнительно растворить в исходном растворе, чтобы приготовить раствор с массовой долей растворенного вещества w_2 ?

Решение. Исходя из определения массовой доли, составим выражение для w_1 и w_2 :

$$w_1 = m_1/m$$

(где m_1 – масса вещества в исходном растворе),

$$m_1 = w_1 m;$$

$$w_2 = (w_1 + x) / (m + x) = (w_1 m + x) / (m + x).$$

Решая полученное уравнение относительно x , получаем:

$$w_2 m + w_2 x = w_1 m + x$$

$$w_2 m - w_1 m = x - w_2 x$$

$$(w_2 - w_1) \cdot m = (1 - w_2) \cdot x$$

$$x = ((w_2 - w_1)m) / (1 - w_2).$$

Пример. Сколько г хлорида калия (KCl) надо растворить в 90 г 8%-ного раствора этой соли, чтобы получить 10%-ный раствор?

Решение.

$$m = 90 \text{ г}$$

$$w_1 = 0,08 \text{ (или 8\%-ный раствор)}$$

$$w_2 = 0,1 \text{ (или 10\%-ный раствор)}$$

$$x = ((0,1 - 0,08) \cdot 90) / (1 - 0,1) = (0,02 \cdot 90) / 0,9 = 2 \text{ г.}$$

Смешивание растворов с разными концентрациями. Смешали m_1 г раствора № 1 с массовой долей вещества w_1 и m_2 г раствора № 2 с массовой долей вещества w_2 . Образовался раствор массовой долей растворенного вещества w_3 . Как относятся друг к другу массы исходных растворов?

Решение. Пусть $w_1 > w_2$, тогда $w_1 > w_3 > w_2$. Масса растворенного вещества в растворе № 1 составляет $w_1 \cdot m_1$, в растворе №2 - $w_2 \cdot m_2$. Масса образовавшегося раствора № 3 - $(m_1 + m_2)$, т.е. сумма масс растворенного вещества в растворах № 1 и № 2 массе этого вещества в образовавшемся растворе № 3:

$$w_1 m_1 + w_2 m_2 = w_3 m_1 + w_3 m_2$$

$$w_1 m_1 + w_3 m_1 = w_3 m_2 - w_2 m_2$$

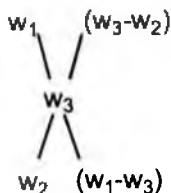
$$(w_1 - w_3) m_1 = (w_3 - w_2) m_2$$

$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3).$$

Можно сформулировать **правило смешивания**: массы смешиваемых растворов m_1 и m_2 обратно пропорциональны разностям массовых долей w_1 и w_2 смешиваемых растворов и

массовой доли смеси w_3 .

Для облегчения использования правила смешивания применяют правило креста:



$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3) .$$

Как видно из этой схемы, при ее составлении слева пишут одну под другой массовые доли (процентные концентрации) обоих исходных растворов, а в центре – конечную концентрацию получаемой смеси. Справа, по противоположным концам диагоналей (т.е. крест на крест), помещают разности между каждой из начальных концентраций и конечной концентрацией. Для этого по диагонали из большего значения концентрации вычитают меньшее, получают $(w_1 - w_3)$, $w_1 > w_3$ и $(w_3 - w_2)$, $w_3 > w_2$. Каждая из полученных разностей показывает весовое количество того из растворов с массовой долей вещества (процентной концентрацией), написанной на той же горизонтальной строке, которое нужно взять для приготовления заданного раствора. Затем составляют отношение масс исходных растворов m_1/m_2 и производят необходимые вычисления.

Пример. Определите массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия (NaOH) 5% и 40%, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10%.

Решение. Примем: m_1 – массовая доля 40%-ного раствора NaOH в конечном 10%-ном растворе NaOH. Тогда, массовая доля 5%-ного раствора NaOH в конечном 10%-ном растворе NaOH будет составлять: $m_2 = 210 - m_1$.

Отсюда, используя правило смешивания, получим:

$$m_1/(210 - m_1) = (w_3 - w_2)/(w_1 - w_3) = (10 - 5)/(40 - 10) = 5/30 = 1/6.$$

$$6m_1 = 210 - m_1$$

$$7m_1 = 210,$$

$$m_1 = 30 \text{ г};$$

$$m_2 = 210 - m_1 = 210 - 30 = 180 \text{ г}.$$

Таким образом, для получения 210 г 10%-ного раствора NaOH необходимо смешать 30 г 40%-ного раствора NaOH с 180 г 5%-ного раствора NaOH.

Эту задачу можно также решить с использованием «правила креста»:

$$\begin{array}{cc} 40\% & 5\% \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & 10\% \\ & \diagup \quad \diagdown \\ 5\% & 30\% \end{array}$$

В итоге получим то же самое соотношение $m_1/(210 - m_1) = 5/30$ и соответственно результат.

Разбавление раствора. Исходя из определения массовой доли, получим выражения для значений массовых долей растворенного вещества в исходном растворе № 1 (w_1) и полученном растворе № 2 (w_2):

$$w_1 = m_1/(\rho_1 V_1),$$

$$\text{откуда } m_1 = w_1 \rho_1 V_1,$$

$$w_2 = m_2/(\rho_2 V_2),$$

$$m_2 = w_2 \rho_2 V_2.$$

Раствор № 2 получают, разбавляя раствор № 1, поэтому $m_1 = m_2$. Отсюда:

$$w_1 \rho_1 V_1 = w_2 \rho_2 V_2,$$

так как $\rho_1 V_1 = m_{p1}$ и $\rho_2 V_2 = m_{p2}$ и, следовательно, $w_1 m_{p1} = w_2 m_{p2}$, то

$$m_{p1} / m_{p2} = w_2 / w_1.$$

При одном и том же количестве растворенного вещества массы растворов и их массовые доли обратно пропорциональны друг другу.

Пример. Определите массу 3%-ного раствора пероксида водорода (H_2O_2), который можно получить разбавлением водой 50 г его 30%-но-го раствора.

Решение. Обозначим через x массу (m_{p2}) полученного конечного раствора H_2O_2 . Тогда:

$$\begin{aligned} m_{p1} / m_{p2} &= w_2 / w_1 \\ 50/x &= 3/30 \\ x &= (50 \cdot 30)/3 = 500 \text{ г.} \end{aligned}$$

Последнюю задачу можно также решить, используя «правило креста»:

$$\begin{array}{cc} 30\% & 3\% \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & 3\% \\ & \diagup \quad \diagdown \\ 0\% & 27\% \end{array}$$

Обозначим x массу воды (m_{p2}), которую необходимо добавить к раствору. Тогда с учетом, что первоначальная масса H_2O_2 равна 50 г, получим:

$$\begin{aligned} 50/x &= 3/27 \\ x &= (50 \cdot 27)/3 = 450 \text{ г воды.} \end{aligned}$$

Общая масса полученного раствора составит $450\text{г} + 50\text{г} = 500\text{г}$.

7.3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ. Они также называются коллигативными от латинского *colligatus*, что означает собирать.

ЗАКОН ГЕНРИ (1807 г.): растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:

$$\bar{p} = kx_1,$$

где $\bar{p}$ – парциальное давление газа (кПа);

x_1 – молярная доля газа в растворе;

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри.

Парциальное давление – это давление газа, которое он бы оказывал, занимая весь объем газовой смеси при данной температуре и давлении.

Закон Генри справедлив, если паровую фазу над раствором можно считать идеальным газом. Идеальным считают газ, силами взаимодействия между молекулами которого можно пренебречь.

Осмозом называется самопроизвольный переход (диффузия) растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества.

Полупроницаемая мембрана (перегородка) изготавливается из материала, способного пропускать молекулы растворителя и полностью или частично задерживать молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны изготавливают в виде пленок, пластин, полых нитей из полимеров (целлюлозы, полиамидов, поливинилхлорида и др.), стекла, металлов и т.д.

Указанный процесс характеризуется осмотическим давлением раствора (π) – давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос.

Это давление численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно при данной температуре находилось в виде газа и занимало бы объем, равный объему раствора (**закон Вант-Гоффа**).

Для вычисления осмотического давления неполярных жидкостей используют уравнение, аналогичное уравнению Клапейрона-Менделеева для газов:

$$pV = nRT \text{ или } pV = (m/M)RT,$$

где n – число молей газа;

m – масса газа;

M – молярная масса газа;

p – давление газа;

V – объем, занимаемый газом;

T – абсолютная температура в градусах по шкале Кельвина;

R – универсальная молярная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К) или, если давление выражено в атмосферах, 0,082 л·атм/(моль·К)).

$$\pi V = nRT \text{ или } \pi = (n/V)RT.$$

Откуда

$$\pi = cRT,$$

где π – осмотическое давление;

c – молярная концентрация раствора.

ЗАКОНЫ РАУЛЯ: процесс растворения вещества АВ сопровождается взаимодействием с молекулами $(n + m)$ растворителя S: $AB + (n + m)S \leftrightarrow AB(n + m)S$. Если процесс заканчивается на этой стадии, то раствор не содержит заряженных частиц (ионов) и поэтому не проводит электрический ток. Такие растворы называются неэлектролитами. К ним относятся вещества с прочными ковалентными неполярными или малополярными связями. Электрический ток не проводят газы, некоторые твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза,

бензин, спирт) и т.д.

Если образовавшийся сольват или гидрат в дальнейшем распадается в растворе на отдельные ионы по уравнению: $AB(n + m)S \leftrightarrow A^{a+}nS + B^{b-}mS$, то в растворе имеются заряженные частицы (ионы), обуславливающие его ионную проводимость. Такие растворы проводят электрический ток и называются электролитами.

Исследуя свойства разбавленных растворов неэлектролитов, Ф.М. Рауль установил, что при отсутствии ионов в растворе и при наличии нелетучего вещества давление пара над ними при их кипении понижается, и тем сильнее, чем больше концентрация нелетучего компонента.

Понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов связаны только с числом растворенных частиц в определенном количестве данного растворителя и не зависят от природы растворенного вещества (первый закон Рауля).

Относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного нелетучего вещества (x_b):

$$(p^0 - p)/p^0 = x_b \text{ или } p = p^0 x_p,$$

где p^0 — давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре;

p — давление насыщенного пара растворителя над раствором при данной температуре;

x_b и x_p — соответственно молярные доли растворенного вещества и растворителя.

Отсюда **первый закон Рауля** может быть описан следующими уравнениями:

$$\Delta p^0/p^0 = (p^0 - p)/p^0 = x_b / (x_b + x_p).$$

Исходя из этого, можно определить молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta p^0/p^0 = (m_1/M_1) / (m_1/M_1 + m_2/M_2),$$

где m_1 и m_2 – массы растворенного вещества и растворителя;

M_1 и M_2 – молярные массы растворенного вещества и растворителя.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля при всех концентрациях, называются идеальными.

Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ и повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$ растворов по сравнению с растворителем пропорциональны моляльности растворенного вещества (c_m) и не зависят от его природы. Эту закономерность называют вторым законом Рауля или следствием из него.

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{кип}} &= K_3 c_m; \\ \Delta T_{\text{зам}} &= K_k c_m;\end{aligned}$$

где K_3 и K_k – эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя, определяемые как молярные коэффициенты, равные величине изменения температуры кипения или замерзания раствора с концентрацией вещества 1 моль/л по сравнению с чистым растворителем и зависящие только от природы растворителя;

c_m – моляльность вещества в растворе (моль/1000 г растворителя).

Измеряя температуры кипения или замерзания растворов, можно рассчитать молярную массу растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = (K_3 \cdot 1000) / (M_1 m_2);$$

где M_1 – молярная масса растворенного вещества;

m_1 – масса растворенного вещества;

m_2 – масса растворителя;

K_3 – эбулиоскопическая константа (для воды 0,52 °C);

K_k – криоскопическая константа (для воды 1,85 °C).

Законы Вант-Гоффа и Рауля оказались не применимы к

растворам электролитов и концентрированным растворам не-электролитов. Поэтому во все формулы был введен коэффициент (i), названный **изотоническим коэффициентом**, который показывает, во сколько раз полученные экспериментальные характеристики больше соответствующих теоретических:

$$i = \pi_{\text{эксп.}} / \pi_{\text{теор.}} = \Delta T_{\text{кип (эксп.)}} / \Delta T_{\text{кип (теор.)}} = \Delta T_{\text{кип (эксп.)}} / \Delta T_{\text{зам (теор.)}}$$

Для раствора хлорида натрия (NaCl) значение i приближается к 2, поскольку число ионов в растворе в 2 раза больше числа растворенных молекул.



Значение i для раствора хлорида кальция (CaCl_2) должно было бы быть около трех, раствора сульфата алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) – пяти и т.д. Однако полученные экспериментальные величины сильно отличаются от расчетных. Так, например, для раствора сульфата калия (K_2SO_4) изотонический коэффициент равен не 3, а 2,42. Это явление можно объяснить ассоциацией гидратированных ионов в растворе. Поэтому коэффициент i в большинстве случаев выражается дробными числами. При разбавлении растворов величина i возрастает, приближаясь к целым числам. Величина i для разбавленных растворов электролитов может быть определена по следующей формуле:

$$i = 1 + \alpha (v - 1),$$

где α – степень диссоциации (подробно рассмотрена в следующем разделе);

v – число ионов, на которые распадаются молекулы электролита.

7.4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Основные понятия процесса электролитической диссоциации веществ в растворах были введены в практику С. Аррениусом в 1887 г.

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации):



Под действием постоянного электрического тока катионы (+) двигаются к катоду (-), а анионы (-) – к аноду (+).

Электролитическая диссоциация – процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией).

Степень электролитической диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n) к общему числу молекул, введенных в раствор (n_0).

$$\alpha = n/n_0 \quad 0 < \alpha < 1.$$

По величине степени диссоциации вещества подразделяются на сильные и слабые электролиты, а также неэлектролиты.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ИОННЫХ ВЕЩЕСТВ

При растворении соединений с ионными связями (например, NaCl) процесс сольватации начинается с ориентации диполей растворителя вокруг всех выступов и граней кристаллов соли.

Ориентируясь вокруг ионов кристаллической решетки, молекулы растворителя образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом процессе выделяется большое количество энергии, которая называется **энергией сольватации**.

Энергия сольватации, величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки, идет на разрушение кристаллической решетки. При этом сольватированные ионы слой за слоем переходят в растворитель и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор. Причем в растворах сильных электролитов при повышении концентрации в результате ассоциации ионов могут образовываться ионные пары, тройники и т.д.

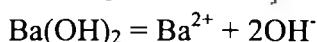
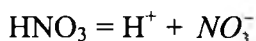
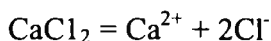
МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аналогично диссоциируют и вещества, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например, HCl), определенным образом ориентируются диполи растворителя. В результате взаимодействия с диполями растворителя полярная молекула еще больше поляризуется и превращается в молекулу с ионной связью, далее уже легко образуются свободные сольватированные ионы.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах и расплавах электролиты диссоциируют (распадаются) на отдельные ионы, образование которых и объясняет ионную проводимость.

Процесс электролитической диссоциации принято записывать в виде схемы, не раскрывая его механизма и опуская растворитель, хотя он является основным участником этого процесса.



Из электронейтральности молекул вытекает, что суммарный

заряд катионов и анионов должен быть равен нулю. Например,

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2 \cdot (+3) + 3 \cdot (-2) = +6 - 6 = 0$$

$$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 = 1 \cdot (+1) + 1 \cdot (+3) + 2 \cdot (-2) = +1 + 3 - 4 = 0$$

Сильные электролиты – вещества, которые практически полностью распадаются в растворах на ионы. Как правило, к сильным электролитам относятся соединения с ионными или сильно полярными связями: все хорошо растворимые в воде соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) и сильные основания (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Малорастворимые соли, основания и кислоты также относятся к сильным электролитам, хотя в ионно-молекулярных уравнениях они записываются в виде молекул из-за малой растворимости.

В растворе сильного электролита растворенное вещество находится, в основном, в виде ионов (катионов и анионов); недиссоциированные молекулы практически отсутствуют.

Слабые электролиты – вещества, которые в растворах только частично диссоциируют на ионы. Поэтому растворы слабых электролитов наряду с ионами содержат недиссоциированные молекулы. Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

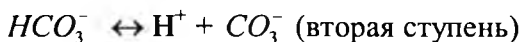
К слабым электролитам относятся:

1) почти все органические кислоты и основания (например, уксусная кислота (CH_3COOH), метиламин (CH_3NH_2) и др.);

2) некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , H_2SO_3 и др.);

3) гидроксид аммония (NH_4OH) и вода.

Они плохо или почти не проводят электрический ток и могут диссоциировать в растворах по ступеням. Процесс диссоциации слабого электролита обратим.



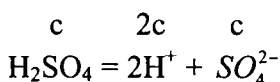
СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Концентрация ионов в растворах зависит от того, насколько полно данный электролит диссоциирует на ионы, что может быть охарактеризовано **степенью** (α) и **константой диссоциации**.

Степень диссоциации зависит от концентрации раствора электролита. При разбавлении водой степень диссоциации всегда увеличивается, так как увеличивается число молекул растворителя на одну молекулу растворенного вещества. По принципу Ле Шателье равновесие электролитической диссоциации в этом случае должно сместиться в направлении образования продуктов, т.е. сольватированных ионов.

При увеличении температуры степень диссоциации растет, так как активируются связи в молекулах, они становятся более подвижными и легче ионизируются.

В растворах сильных электролитов, диссоциацию которых можно считать полной, концентрацию ионов легко определить по концентрации (c) и составу молекулы электролита (стехиометрическим коэффициентам), например:



Однако в связи с тем, что в этих растворах увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия, вокруг каждого иона создается «ионная атмосфера» из противоположно заряженных ионов, поэтому определяемое разными методами значение степеней диссоциации сильных электролитов сильно отличается от теоретической величины и называется **кажущейся степенью диссоциации**. Учет влияния вышеуказанных взаимодействий очень сложен и не всегда практически осуществим. Поэтому было предложено сохранить для описания свойств растворов все общие закономерности, применимые к идеальным растворам, но

вместо входящих в них концентраций веществ ввести их активности.

Активность (а) иона равна произведению его концентрации (с) на коэффициент активности (γ):

$$a = \gamma c.$$

В концентрированных растворах электролитов значение коэффициента активности $\gamma \ll 1$, что свидетельствует о взаимном влиянии ионов. С разбавлением раствора (концентрация менее 0,1 моль/л) и уменьшением влияния ионов друг на друга величина γ приближается к единице.

Коэффициент активности вычисляют по экспериментальным данным. Для этого измеряют какое-либо свойство раствора (например, температуру замерзания или кипения) и определяют коэффициент активности как частное от деления экспериментальной и теоретической величин. Однако этот метод позволяет определять лишь значения средних коэффициентов активности электролита. При необходимости расчета этих величин для отдельных ионов принимают, что средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов. Так, для электролита A_nB_m

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{n+}}^n \gamma_{B^{m-}}^m}.$$

Коэффициенты активности изменяются в широких пределах и зависят от природы растворителя, растворенного вещества, концентрации раствора, а также температуры. В области разбавленных растворов ($< 0,1$ моль/л) коэффициенты активности зависят, главным образом, от концентрации c , и заряда ионов z , присутствующих в растворе, и мало зависят от природы растворенных веществ. Эта закономерность известна в теории растворов под названием **правило ионной силы**. Согласно этому правилу, ионы с одинаковым зарядом, независимо от их

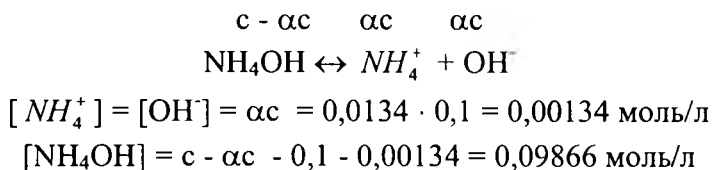
природы, в разбавленных растворах с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности. Ионной силой (I) раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их заряда:

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2.$$

По рассчитанной величине ионной силы с помощью специальных таблиц возможно определение коэффициентов активности отдельных ионов в разбавленных растворах. Концентрацию ионов в растворе слабого электролита можно рассчитать, зная степень диссоциации (α) и исходную концентрацию вещества (c_0) в растворе.

Пример. Определите концентрацию недиссоциированных молекул и ионов в растворе гидроксида аммония (NH_4OH) с концентрацией 0,1 моль/л, если его степень диссоциации равна 0,0134 (или 1,34%).

Решение. Концентрация молекул NH_4OH , которые к моменту равновесия распадутся на ионы, будет равна αc . Равновесные концентрации каждого из ионов $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{OH}^-]$ - будут равны концентрации продиссоциировавших молекул и составят αc (в соответствии с уравнением электролитической диссоциации).



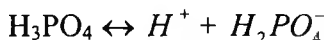
Константа равновесия процесса электролитической диссоциации называется **константой диссоциации (K_d)** и выражается отношением Произведения равновесных концентраций (для слабых электролитов) или активностей (для сильных электролитов) ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим

коэффициентам в уравнении диссоциации, к концентрации недиссоциированных молекул.

Она характеризует способность вещества распадаться на ионы: чем выше K_d , тем больше концентрация ионов в растворе.

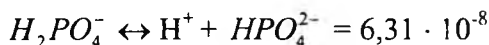
Диссоциация слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований протекает по ступеням. Соответственно для каждой ступени существует своя константа диссоциации. Например, для ортофосфорной кислоты (H_3PO_4):

первая ступень



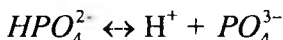
$$K_{d_1} = ([H^+][H_2PO_4^-]) / [H_3PO_4] = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

вторая ступень



$$K_{d_2} = ([H^+][HPO_4^{2-}]) / [H_2PO_4^-]$$

третья ступень



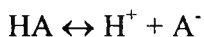
$$K_{d_3} = ([H^+][PO_4^{3-}]) / [HPO_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-12}$$

$$K_{d_1} \gg K_{d_2} \gg K_{d_3}$$

Константа диссоциации по первой ступени на много порядков выше остальных, так как энергия, затрачиваемая на отрыв одного иона от нейтральной молекулы, меньше, чем энергия отрыва иона от многозарядного иона на последующих стадиях диссоциации.

По закону разбавления Оствальда степень электролитической диссоциации слабого электролита (α) связана с константой диссоциации (K_d).

Для слабой одноосновной кислоты HA :



$$K_d = ([H^+][A^-]) / [HA]$$

Если общую концентрацию слабого электролита обозначить (c), то равновесные концентрации $[H^+]$ и $[A^-]$ равны αc , а

концентрация недиссоциированных молекул (НА) будет составлять $(c - \alpha c) = c(1 - \alpha)$. Отсюда:

$$K_d = (\alpha c \cdot \alpha c) / [c(1 - \alpha)] = \alpha^2 c / (1 - \alpha).$$

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \ll 0,01$)

$$K_d = \alpha^2 \cdot c \text{ или } \alpha = \sqrt{K_d / c}.$$

Пример. Вычислите степень диссоциации α и равновесную концентрацию ионов водорода $[H^+]$ в растворе уксусной кислоты (CH_3COOH) с концентрацией 0,1 моль/л, если ее $K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

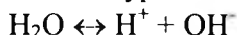
Решение. Воспользуемся законом разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{K_d / c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 0,0132 \text{ или } \alpha = 1,32\%$$

$$[H^+] = \alpha \cdot c = 0,0132 \cdot 0,1 = 0,00132 \text{ моль/л.}$$

ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по уравнению:



При температуре 295 К (22 °С) диссоциирует лишь одна из $5,56 \cdot 10^8$ молекул воды и отсюда степень ее электролитической диссоциации составляет $\alpha = 1 / (5,56 \cdot 10^8) = 1,8 \cdot 10^{-9}$.

Константа диссоциации воды описывается соотношением:

$$K_d = ([H^+][OH^-]) / [H_2O]$$

В знаменателе дроби содержится молярная концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно определить, путем деления массы 1 л воды (приняв ее за 1000 г) на молярную массу воды.

$$M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ моль/л}$$

$$[H_2O] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей.}$$

Константа диссоциации воды может быть определена по закону разбавления Оствальда:

$$K_d = \alpha^2[\text{H}_2\text{O}] = (1,8 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55,6 = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Поскольку K_d воды и концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ являются постоянными величинами при данной температуре, то, исходя из уравнения $K_d = ([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}]$, можно написать:

$$K_d [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Произведение молярных концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ называется **ионным произведением воды**, обозначается K_w и является постоянной величиной при данной температуре.

Подставляя значения величин K_d и $[\text{H}_2\text{O}]$ в указанное выражение получим:

$$K_w = K_d[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

рН РАСТВОРА

Для характеристики кислотности раствора введен специальный водородный показатель, обозначаемый **рН**, представляющий собой десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе, взятый с обратным знаком.

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ или через активности $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, что более точно.

Для чистой воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ и $\text{pH} = 7$.

В кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} < 7$. Например, в 10^{-3} моль/л растворе хлороводородной (соляной) кислоты (HCl) концентрация ионов водорода равна $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/литр и $\text{pH} = -\lg 10^{-3} = 3$.

В щелочных растворах $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ и $\text{pH} > 7$. Например, в 10^{-2} моль/л растворе гидроксида натрия (NaOH) концентрация ионов гидроксида равна $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ моль/л, а ионов водорода соответственно $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л. Отсюда рН этого раствора равняется $\text{pH} = -\lg 10^{-12} = 12$.

Для визуального определения рН растворов применяются специальные вещества, изменяющие свое строение и в связи с

этим свою окраску в зависимости от кислотности среды, называемые кислотно-основными индикаторами (см. табл. 7.1).

Таблица 7.1. Изменение окраски некоторых кислотно-основных индикаторов в зависимости от pH среды

Индикатор	Окраска индикатора в среде		
	кислой, $[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$	нейтральной, $[H^+] = [OH^-]$, $pH = 7$	щелочной, $[OH^-] > [H^+]$, $pH > 7$
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Фенолфталеин	Бесцветная	Бесцветная	Малиновая
Метилоранж	Розовая	Оранжевая	Желтая
Универсальный индикатор	Красная	Желтая	Синяя

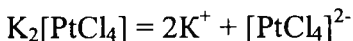
Для более точного определения значения pH растворов используют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый «Универсальный индикатор Кольтоффа»). Полоску индикаторной бумаги обматывают в исследуемом растворе, кладут на белую непромокаемую подложку и быстро сравнивают окраску полоски с эталонной шкалой для pH.

РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

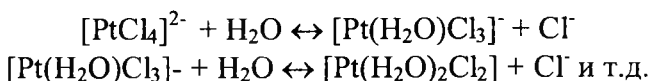
В водных растворах комплексные соли в процессе первичной электролитической диссоциации ведут себя как сильные электролиты, образуя положительно и отрицательно заряженные ионы внутренней и внешней сферы, причем сами комплексные ионы (внутренняя сфера) диссоциируют по типу слабого

электролита. Например, комплексное соединение $K_2[PtCl_4]$ диссоциирует в водном растворе, главным образом, по уравнению:



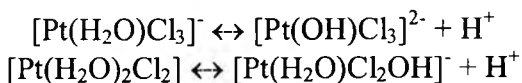
Это объясняется тем, что в комплексных соединениях взаимодействие между внутренней и внешней сферами осуществляется за счет ионной связи. Во внутренней сфере (комплексном ионе) между центральным атомом и его лигандами существуют более прочные ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму. В связи с этим нейтральные комплексные соединения, не имеющие внешней сферы, например, тетракарбонил никеля (II) $[Ni(CO)_4]$ в водных растворах диссоциируют слабо.

Для образовавшихся в растворе комплексных ионов характерно наличие сольватационных равновесий с образованием аквакомплексов:



В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

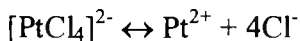
Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа. Например:



Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия у комплексных соединений более

резко выражены, чем последующие.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в значительно меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации по типу слабых электролитов. Например, ионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ способны диссоциировать с образованием простых ионов:



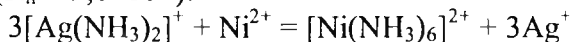
Прочность комплексного иона характеризуется его **константой нестойкости** (K_n). Применяв закон действия масс к вышеуказанной равновесной системе, получим, например:

$$K_n = ([\text{Pt}^{2+}][\text{Cl}^-]_4)/[\text{PtCl}_4]^{12-}]$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем устойчивей комплекс.

Усилить диссоциацию комплексного иона и даже разрушить его можно нагреванием, разбавлением, добавлением веществ, которые с одним из компонентов комплексного иона образуют еще менее диссоциирующие молекулы или ионы, а также применением окислителей и восстановителей. Числовые значения констант нестойкости некоторых комплексных ионов приводятся в справочниках.

Пример. Комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_n = 9,3 \cdot 10^{-8}$) можно разрушить добавлением ионов Ni^{2+} , так как ион Ni^{2+} образует с молекулами NH_3 более прочный комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($K_n = 9,8 \cdot 10^{-9}$):



Добавление сильной кислоты к комплексным ионам, содержащим молекулы NH_3 , приводит к их разрушению, так как ионы водорода кислоты с молекулами NH_3 образуют более прочные ионы NH_4^+ :



Зная величину константы нестойкости данного комплексного иона, можно также вычислить равновесную концентрацию комплексообразователя и лиганда.

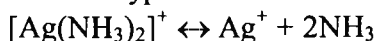
Пример. Вычислите равновесную концентрацию

комплексобразователя и лиганда в растворах $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с концентрациями 1 моль/л и сравните полученные результаты.

Решение.

а) для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:

Если обозначим концентрацию ионов серебра $[\text{Ag}^+]$ в растворе через x , то согласно уравнению:



можем написать:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = 1 - x; [\text{Ag}^+] = x; [\text{NH}_3] = 2x$$

Подставим в выражение константы нестойкости значения концентраций комплексобразователя $[\text{Ag}^+]$ и лиганда $[\text{NH}_3]$:

$$([\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2) / [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = (x \cdot (2x)^2) / (1 - x) = K_n = 9,3 \cdot 10^8$$

В силу того что равновесная концентрация ионов серебра $[\text{Ag}^+]$ в растворе слабого электролита очень мала по сравнению с концентрацией комплексного иона, можно значение $(1-x)$ приравнять к 1. Тогда получим:

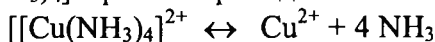
$$K_n = 4x^3 = 9,3 \cdot 10^8$$

Отсюда:

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{9,3 \cdot 10^8 / 4} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_3] = 2x = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

б) для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ расчет проводится аналогично:



$$[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 1 - x; [\text{Cu}^{2+}] = x; [\text{NH}_3] = 4x$$

$$([\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4) / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = (x \cdot (4x)^4) / (1 - x) = K_n = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

$$K_n = 256x^5 = 2,14 \cdot 10^{-13}$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[5]{2,14 \cdot 10^{-13} / 256} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{NH}_3] = 4x = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Сопоставляя полученные результаты, можно отметить, что равновесная концентрация комплексобразователя в растворе серебро-аммиачного комплекса в 1,17 раз выше $(2,8 \cdot 10^{-3} / 2,4 \cdot 10^{-3})$.

10^{-3}), чем в растворе медно-аммиачного комплекса, а лиганда – в 1,7 раза ниже ($5,6 \cdot 10^{-3}/9,6 \cdot 10^{-3}$).

7.5. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Поместим в химический стакан какую-либо малорастворимую соль, например, хлорид серебра (AgCl) и добавим к осадку дистиллированной воды. При этом ионы Ag^+ и Cl^- , испытывая притяжение со стороны окружающих диполей воды, постепенно отрываются от кристаллов и переходят в раствор. Сталкиваясь в растворе, ионы Ag^+ и Cl^- образуют молекулы $\text{AgCl}\downarrow$ и осаждаются на поверхности кристаллов. Таким образом, в системе происходят два взаимно противоположных процесса, что приводит к динамическому равновесию, когда в единицу времени в раствор переходит столько же ионов Ag^+ и Cl^- , сколько их осаждается. Накопление ионов Ag^+ и Cl^- в растворе прекращается, получается насыщенный раствор. Следовательно, в системе имеется осадок малорастворимой соли в соприкосновении с насыщенным раствором этой соли. При этом происходят два взаимно противоположных процесса:

1) Переход ионов из осадка в раствор. Скорость этого процесса можно считать постоянной при неизменной температуре:

$$v_1 = k_1;$$

2) Осаждение ионов из раствора. Скорость этого процесса v_2 зависит от концентрации или активности ионов Ag^+ и Cl^- . По закону действующих масс:

$$v_2 = k_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ или } v_2 = k_2 a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Так как данная система находится в состоянии равновесия, то:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 = k_2[Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+][Cl^-] = k_1/k_2 = \text{const (при } T = \text{const)}.$$

Таким образом, произведение концентраций или активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при постоянной температуре является постоянной величиной и называется **произведением растворимости (ПР)**.

В приведенном примере $ПР_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$. В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрация этих ионов при вычислении произведения растворимости должна быть возведена в соответствующую степень. Например, для сульфида серебра $ПР_{Ag_2S} = [Ag^+]^2[S^{2-}]$, а иодида свинца – $ПР_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2$.

В общем случае выражение произведения растворимости для малорастворимого электролита типа A_mB_n описывается уравнением:

$$ПР_{A_mB_n} = [A]^m [B]^n.$$

Более строго произведение растворимости выражается через произведение активностей ионов $ПР = a_{A^{n+1}}^m a_{B^m}^n$. Однако ввиду того, что определение активностей отдельных ионов во многих случаях представляет неразрешимую задачу, при проведении расчетов их активности с достаточной степенью точности могут быть заменены концентрациями.

Величины произведений растворимости у разных веществ различны. Например, у карбоната кальция $ПР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, а хлорида серебра – $ПР_{AgCl} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

ПР легко вычислить, зная растворимость соединения при данной температуре.

Пример. Растворимость карбоната кальция ($CaCO_3$) равна 0,0069 или $6,9 \cdot 10^{-3}$ г/л. Найти $ПР_{CaCO_3}$.

Решение. Выразим растворимость (S) карбоната кальция в молях:

$$M_{CaCO_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль};$$

$$S_{CaCO_3} = (6,9 \cdot 10^{-3})/100 = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула $CaCO_3$ дает при растворении по одному иону Ca^{2+} и CO_3^{2-} , то:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

следовательно, $PP_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Зная величину ПР, можно, в свою очередь, вычислить растворимость вещества в моль/л или г/л.

Пример. Произведение растворимости сульфата свинца ($PbSO_4$) составляет $PP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Чему равна его растворимость (S) при 25 °С?

Решение. Обозначим растворимость $PbSO_4$ через (х) моль/л. Перейдя в раствор, х молей $PbSO_4$ дадут х ионов Pb^{2+} и х ионов SO_4^{2-} , т.е.:

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x$$

$$PP_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x = \sqrt{PP_{PbSO_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Чтобы перейти к растворимости, выраженной в г/л, найденную величину умножим на молярную массу $PbSO_4$, после чего получим:

$$M_{PbSO_4} = 207 + 32 + 4 \cdot 16 = 303 \text{ г/моль};$$

$$S = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303 = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Если $[Ag^+][Cl^-] < PR_{AgCl}$, то раствор ненасыщенный;

если $[Ag^+][Cl^-] = PR_{AgCl}$, то раствор насыщенный;

в случае когда $[Ag^+][Cl^-] > PR_{AgCl}$, раствор становится пересыщенным.

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину его произведения растворимости при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине PR , выпадение осадка прекращается. Зная объем и концентрацию смешиваемых растворов, можно рассчитать, будет ли выпадать осадок образующейся соли.

Пример. Выпадет ли осадок при смешении равных объемов растворов нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$) и хлорида натрия ($NaCl$) с одинаковыми концентрациями 0,2 моль/л. $PR_{PbCl_2} = 2,12 \cdot 10^{-4}$.

Решение. При смешивании объем раствора возрастает вдвое и концентрация каждого из веществ уменьшится вдвое, таким образом, станет 0,1 моль/л или $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Такими же будут концентрации $[Pb^{2+}]$ и $[Cl^-]$. Следовательно, $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3}$. Полученная величина превышает $PR_{PbCl_2} (2,12 \cdot 10^{-4})$. Поэтому часть соли – хлорида свинца ($PbCl_2$) выпадет в осадок.

Влияние концентрации растворов. Малорастворимый электролит с достаточно большой величиной PR нельзя осадить из разбавленных растворов. Например, осадок хлорида свинца ($PbCl_2$) не будет выпадать при смешении равных объемов растворов нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$) и хлорида натрия ($NaCl$) с одинаковыми концентрациями 0,1 моль/л. При смешивании равных объемов концентрации каждого из веществ станут $0,1/2 = 0,05$ моль/л или $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ионное произведение $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 1,25 \cdot 10^{-4}$. Полученная величина меньше $PR_{PbCl_2} (2,12 \cdot 10^{-4})$, следовательно, выпадения осадка не произойдет.

Влияние количества осадителя. Для возможно более полного осаждения употребляют избыток осадителя. Например, осаждается соль карбоната бария (BaCO_3):



После прибавления эквивалентного количества карбоната натрия (Na_2CO_3) в растворе остаются ионы Ba^{2+} , концентрация которых обусловлена величиной $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$.

Повышение концентрации ионов CO_3^{2-} , вызванное прибавлением избытка осадителя (Na_2CO_3), повлечет за собой соответственное уменьшение концентрации ионов Ba^{2+} в растворе, т.е. увеличит полноту осаждения этого иона.

Влияние одноименного иона. Растворимость малорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименные ионы. Если к ненасыщенному раствору сульфата бария (BaSO_4) понемногу прибавлять раствор сульфата натрия (Na_2SO_4), то ионное произведение, которое было сначала меньше $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4}$ ($1,08 \cdot 10^{-10}$), постепенно достигнет ПР и превысит его. Начнется выпадение осадка BaSO_4 . Этим приемом широко пользуются на практике для увеличения полноты осаждения веществ из растворов.

Влияние температуры. ПР является постоянной величиной при постоянной температуре. С увеличением температуры ПР возрастает, поэтому осаждение лучше проводить из охлажденных растворов.

Растворение осадков. Правило произведения растворимости важно также и для решения обратной задачи – перевода малорастворимых осадков в раствор. Предположим, что надо растворить осадок карбоната бария (BaCO_3). Раствор, соприкасающийся с этим осадком, насыщен относительно BaCO_3 .

Это означает, что $[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР}_{\text{BaCO}_3}$.

Если добавить в раствор кислоту, то ионы H^+ свяжут имеющиеся в растворе ионы CO_3^{2-} в молекулы слабой угольной кислоты (H_2CO_3), которая затем разлагается на воду (H_2O) и диоксид углерода (CO_2):



Вследствие этого резко снизится концентрация иона CO_3^{2-} в растворе и ионное произведение $[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$ станет меньше величины $ПР_{BaCO_3}$. Раствор окажется ненасыщенным относительно $BaCO_3$ и часть осадка $BaCO_3$ перейдет в раствор. При добавлении достаточного количества кислоты можно весь осадок перевести в раствор. Следовательно, растворение осадка начинается тогда, когда по какой-либо причине ионное произведение малорастворимого электролита становится меньше величины $ПР$. Для того чтобы растворить осадок, в раствор вводят такой электролит, ионы которого могут образовывать слабо диссоциирующее соединение с одним из ионов малорастворимого электролита. Этим объясняется растворение малорастворимых гидроксидов в кислотах. Например:



Ионы OH^- связываются в слабо диссоциирующие молекулы H_2O .

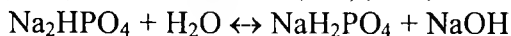
Величины $ПР$ и растворимости различных соединений в воде при определенной температуре, необходимые для проведения соответствующих расчетов, приводятся в специальных таблицах. В качестве примера некоторые из этих данных представлены в табл. 7.2.

Т а б л и ц а 7.2. Произведение растворимости (ПР) и растворимость при 25 °С некоторых малорастворимых веществ

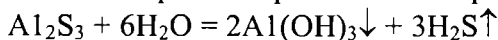
Формула	Растворимость, моль/л	ПР
AgBr	$6,63 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
AgI	$9,85 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$7,12 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-12}$
BaSO ₄	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$6,93 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
PbCl ₂	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
PbSO ₄	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

7.6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита. (В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название – сольволиз). Гидролизу подвержены соединения различных классов. Рассмотрим один из его случаев – гидролиз солей. В большинстве случаев гидролиз солей сопровождается изменением pH раствора. Большинство реакций гидролиза обратимы:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо:



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды из их гидратной оболочки с образованием слабо диссоциирующих соединений или ионов.

Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух

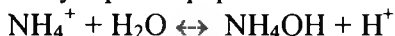
факторов:

- 1) свойств ионов, образующих соль;
- 2) условий процесса.

Отсутствие гидролиза в растворах. Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (например, LiBr, K₂SO₄, NaClO₄, BaCl₂, Ca(NO₃)₂ и др.), гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды (pH = 7). Практически не гидролизуются также и малорастворимые соли (CaCO₃, Mg₃(PO₄)₂ и др.) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

Гидролиз по катиону. Соли слабого основания и сильной кислоты гидролизуются по катиону:

В ионно-молекулярной форме:



В молекулярной форме:



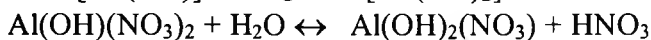
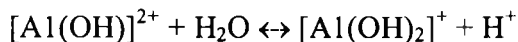
Поскольку при взаимодействии катионов слабых оснований с водой образуются ионы водорода H⁺, водные растворы таких солей имеют кислую реакцию pH < 7.

Гидролиз солей, образованных катионом многоосновного слабого основания и анионом сильной кислоты, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

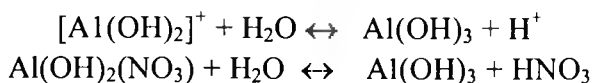
первая ступень



вторая ступень



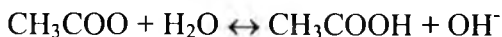
третья ступень



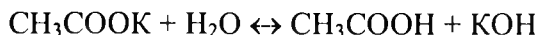
Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ). Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры (в этом случае можно учитывать гидролиз и по третьей ступени).

Гидролиз по аниону. Соли, образованные сильных оснований и слабой кислотой, гидролизуются по аниону:

В ионно-молекулярной форме:



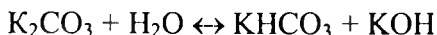
В молекулярной форме:



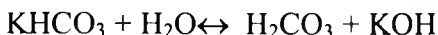
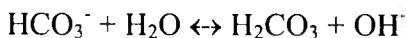
Поскольку при взаимодействии с водой анионов слабых кислот образуются ионы OH^- , водные растворы таких солей имеют щелочную реакцию $pH > 7$.

Соли, образованные слабыми многоосновными кислотами и сильными основаниями, гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

первая ступень



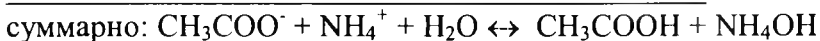
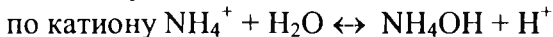
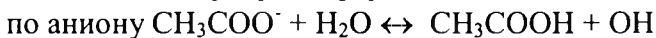
вторая ступень



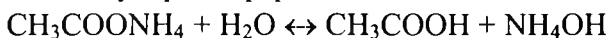
Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно а вторая – слабо. Лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли $KHCO_3$. Водный раствор такой соли имеет щелочную реакцию $pH > 7$.

Гидролиз по катиону и аниону. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону:

В ионно-молекулярной форме:



В молекулярной форме:



Гидролиз таких солей протекает очень сильно, поскольку в результате его образуются и слабое основание, и слабая кислота. Реакция среды в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты, т.е. от их констант диссоциации

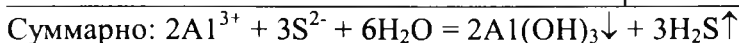
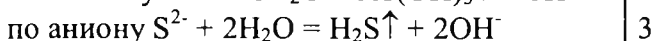
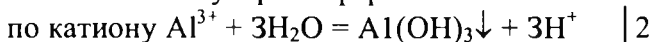
если $K_d(\text{основания}) > K_d(\text{кислоты})$, то $\text{pH} > 7$;

если $K_d(\text{основания}) < K_d(\text{кислоты})$, то $\text{pH} < 7$.

В случае гидролиза ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) константы диссоциации гидроксида аммония (NH_4OH) и уксусной кислоты (CH_3COOH) соответственно равны $1,75 \cdot 10^{-5}$ и $1,79 \cdot 10^{-5}$, т.е. практически равны, и поэтому реакция водного раствора этой соли будет близка к нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Если в результате гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты образуются летучие продукты или малорастворимые осадки, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо. Например, гидролиз Al_2S_3 протекает следующим образом:

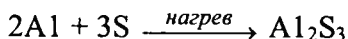
В ионно-молекулярной форме:



В молекулярной форме:

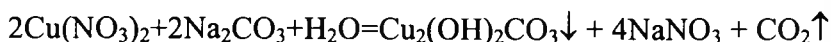


Поэтому сульфид алюминия (Al_2S_3) не может существовать в виде водных растворов, а может быть получен только «сухим способом», например:

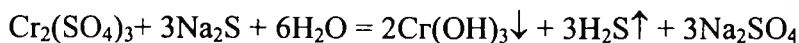
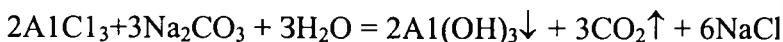


Он должен храниться в герметических сосудах, исключающих попадание влаги.

Реакции обмена, сопровождающиеся гидролизом. К числу таких реакций относятся взаимодействия солей двухзарядных катионов (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия (Na_2CO_3) или калия (K_2CO_3), сопровождающиеся образованием газов и осадков менее растворимых основных карбонатов или оснований:



Сюда же относятся аналогичные реакции взаимодействия растворимых солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов:



Количественные характеристики реакции гидролиза. Показателем глубины протекания гидролиза является **степень гидролиза** (β), представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул ($c_{\text{гидр.}}$) к исходной концентрации растворенных молекул электролита (c) (выражается в процентах):

$$\beta = (c_{\text{гидр.}}/c) \cdot 100\%.$$

Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры и разбавлением раствора гидролизующейся соли.

Способность данной соли подвергаться гидролизу характеризуется **константой гидролиза** ($K_{\text{г}}$). Чем больше эта

величина тем сильнее протекает гидролиз (при одинаковых температуре и концентрации соли).

Для солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, константа гидролиза связана с константой диссоциации кислоты ($K_{д, \text{кисл}}$), для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, – с константой диссоциации основания ($K_{д, \text{осн}}$), а для солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием, – с обеими этими константами следующими уравнениями:

$$K_r = K_w / K_{д, \text{кисл}}$$

$$K_r = K_w / K_{д, \text{осн}}$$

$$K_r = K_w / (K_{д, \text{кисл}} \cdot K_{д, \text{осн}}),$$

где K_w - ионное произведение воды, равное $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

Из этих уравнений следует, что чем слабее кислота или основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу образованные ими соли.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$K_r = \beta^2 \cdot c \text{ или } \beta = \sqrt{K_r / c}$$

где c – концентрация растворенного вещества (моль/л).

Если гидролиз протекает по ступеням, то константа гидролиза по первой ступени значительно больше, чем по последующим. Поэтому при расчете концентраций ионов $[OH^-]$ и $[H^+]$ второй и третьей ступенью пренебрегают. Для расчета константы гидролиза по первой ступени в вышеприведенные уравнения входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени.

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ, вследствие перемещения электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим, называются окислительно-восстановительными.

Как указывалось ранее (см. раздел 3) под **степенью окисления** понимается условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединениях имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные. Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 , H_2^0).

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в ионе – эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода равна -1), кислорода (-2) (кроме $\overset{-1}{\text{F}}_2\overset{+2}{\text{O}}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода равна -1).

4. Для химических элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой находится данный элемент.

5. Низшая степень окисления металлов равна нулю, а неметаллов – номеру группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой находится данный элемент, за вычетом восьми.

Примеры.

а) В нитрите калия (KNO_2) степень окисления (х) атома азота (N) составляет:

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

б) В азотной кислоте (HNO_3) степень окисления (х) атома азота (N) составляет:

$$(+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0; x = +5$$

в) В серной кислоте (H_2SO_4) степень окисления (х) атома серы (S) составляет:

$$2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0; x = +6$$

г) В сернистой кислоте (H_2SO_3) степень окисления (х) атома серы (S) составляет:

$$2 \cdot (+1) + x + 3 \cdot (-2) = 0; x = +4$$

д) В дихромате калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) степень окисления (х) атома хрома (Cr) составляет:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0; x = +6$$

е) В анионе MnO_4^- степень окисления (х) атома марганца (Mn) составляет:

$$x + 4 \cdot (-2) = -1; x = +7$$

ж) В анионе HPO_4^{2-} степень окисления (х) атома фосфора (P) составляет:

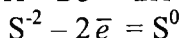
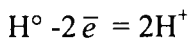
$$(+1) + x + 4 \cdot (-2) = -2; x = +5$$

Следует отличать написание степени окисления элемента и заряда иона. При записи степени окисления элемента сначала указывают знак (+) или (-), а затем цифру, в то время как при записи заряда иона – наоборот, сначала цифру, а потом знак.

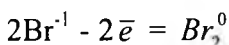
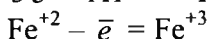
ОКИСЛЕНИЕ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Процесс отдачи электронов называется окислением. При этом степень окисления атомов элементов повышается. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями.

Примеры.

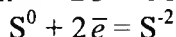
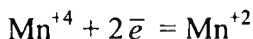


Восстановители $\text{Al}^0 - 3\bar{e} = \text{Al}^{+3}$ Процессы окисления

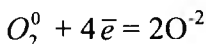
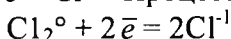


Процесс присоединения электронов называется восстановлением. При восстановлении степень окисления элементов понижается. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие в данной реакции электроны, называются окислителями.

Примеры.



Окислители $\text{Cr}^{+6} + 3\bar{e} = \text{Cr}^{+3}$ Процессы восстановления



ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями, так как эти атомы уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, могут служить только восстановителями, поскольку эти атомы способны лишь отдавать электроны.

Соединения, содержащие атомы элементов в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции.

Пример. Элемент сера (S) характеризуется в соединениях степенями окисления -2, 0, +4 и +6.

Максимальную (высшую) степень окисления (+6) сера имеет в серной кислоте (H_2SO_4). Так как сера в максимальной степени окисления способна только принимать электроны, то поэтому концентрированная H_2SO_4 является сильным окислителем.

Минимальную (низшую) степень окисления (-2) сера имеет в сероводороде (H_2S). Так как в этой степени окисления сера способна только отдавать электроны, то поэтому H_2S является сильным восстановителем.

В сернистой кислоте (H_2SO_3) сера имеет промежуточную степень окисления (+4) т.е. может, как отдавать, так и присоединять электроны, и поэтому H_2SO_3 в реакциях в зависимости от партнера проявляет либо окислительные, либо восстановительные свойства.

ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

Восстановители

Металлы, водород, уголь.

Оксид углерода (II) (CO).

Пероксид водорода (H_2O_2).

Сероводород (H_2S), оксид серы (IV) (SO_2), сернистая кислота (H_2SO_3) и ее соли.

Галогеноводородные кислоты (HCl, HBr, HI) и их соли.

Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl_2 , FeCl_2 , MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Азотистая кислота (HNO_2), аммиак (NH_3), гидразин (NH_2NH_2), оксид азота (II) (NO).

Окислители

Галогены: I_2 , Br_2 , Cl_2 .

Перманганат калия ($KMnO_4$).

Дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), хромат калия (K_2CrO_4).

Азотная кислота (HNO_3).

Концентрированная серная кислота (H_2SO_4).

Оксид свинца (IV) (PbO_2), оксид серебра (Ag_2O);

Пероксид водорода (H_2O_2).

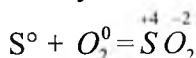
Хлорид железа (III) ($FeCl_3$).

Кислородные соединения хлора (Cl_2O , $HOCl$, ClO_2 , ClO_3 , $KClO_3$, $HOClO_4$).

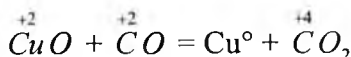
КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

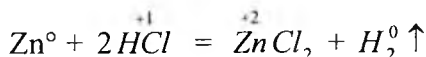
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



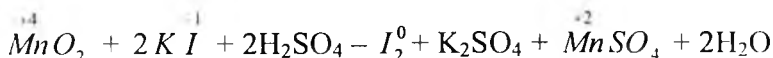
O_2 – окислитель; S – восстановитель.



CuO – окислитель; CO – восстановитель.



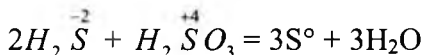
HCl – окислитель; Zn – восстановитель.



MnO_2 – окислитель; KI – восстановитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых

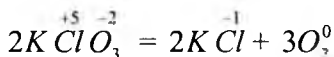
атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



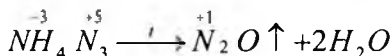
H_2SO_3 - окислитель; H_2S - восстановитель.

2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

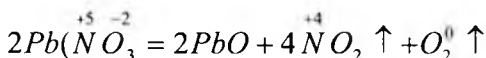
Во внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Эти реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



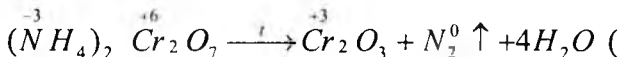
Cl^{+5} - окислитель; O^{-2} - восстановитель.



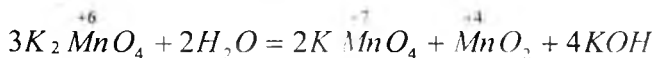
N^{-3} - восстановитель; N^{+5} - окислитель,

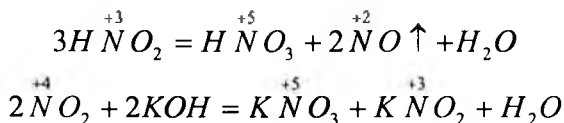


N^{+5} - окислитель; O^{-2} - восстановитель.



Cr^{+6} - окислитель; N^{-3} - восстановитель. Иногда имеет место диспропорционирование. Происходит окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент, входящий в состав молекулы, одновременно является и окислителем и восстановителем, т.е. одновременно повышает и понижает степень своего окисления.





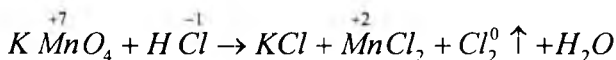
СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

А) Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем. Уравнение составляется в несколько стадий:

1. Записывают схему реакции:



2. Проставляют меняющиеся степени окисления над символами элементов:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем:

Окислитель $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2}$ процесс восстановления

Восстановитель $2Cl^{-1} - 2\bar{e} = Cl_2^0$ процесс восстановления

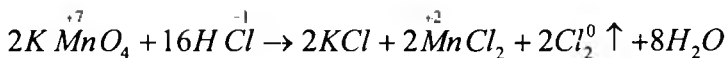
4. Уравнивают число принятых и отданных электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:

Окислитель $Mn^{+7} + 5\bar{e} = Mn^{+2} \cdot 2$ процесс восстановления

Восстановитель $2Cl^{-1} - 2\bar{e} = Cl_2^0 \cdot 5$ процесс восстановления

Суммарно: $2Mn^{+7} + 10Cl^{-1} = 2Mn^{+2} + Cl_2^0$

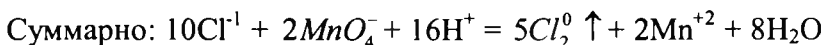
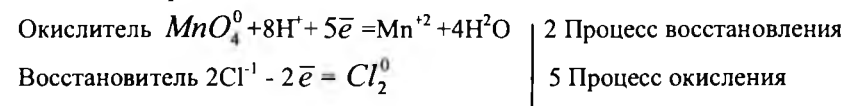
5. Подставляют эти коэффициенты в схему реакции (1) и подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции:



Окончательную проверку проводят, считая атомы кислорода слева и справа в этом уравнении: слева $-2 \cdot 4 = 8$, справа $-8 \cdot 1 = 8$.

б) Ионно-электронный баланс (метод полуреакций) – метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды. Для уравнивания ионной полуреакции используют ионы H^+ , OH^- , а также воду.

В данном примере реакция протекает в кислой среде (HCl), а ион MnO_4^0 превращается в ион Mn^{2+} . Четыре атома кислорода, высвобождающиеся при этом процессе, должны связаться в четыре молекулы воды, для чего требуется восемь ионов водорода. Исходя из этих рассуждений, ионно-электронный баланс данной реакции имеет вид:



Аналогичные рассуждения должны быть проведены и при написании ионно-электронных балансов других окислительно-восстановительных реакций.

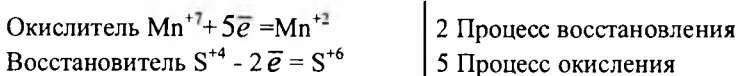
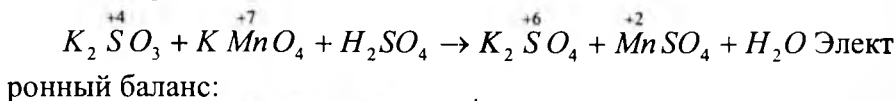
НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ В ПРАКТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. Реакции с участием перманганата калия ($KMnO_4$) в качестве окислителя

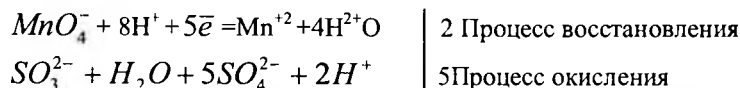
При взаимодействии KMnO_4 с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

Реакции в кислой среде

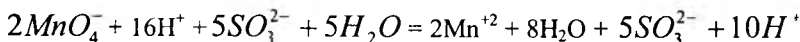
Схема реакции:



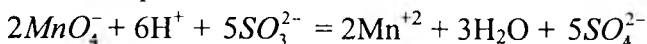
Ионно-электронный баланс:



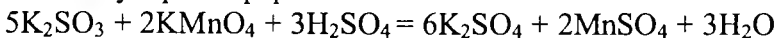
Суммарно:



После сокращения:



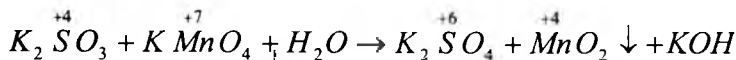
В молекулярной форме:



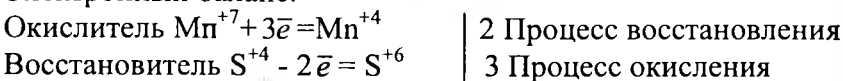
Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

Реакции в нейтральной среде

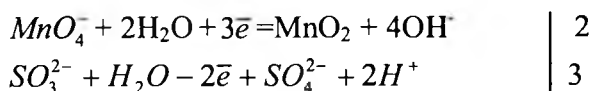
Схема реакции:



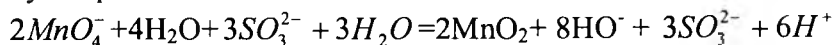
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



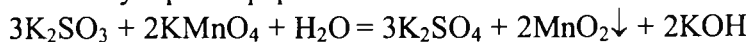
Суммарно:



После сокращения:



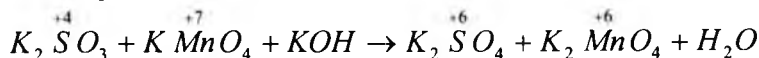
В молекулярной форме:



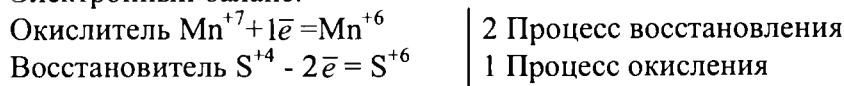
Фиолетовый раствор $KMnO_4$ изменяет цвет, наблюдается выпадение бурого осадка MnO_2 .

Реакции в щелочной среде

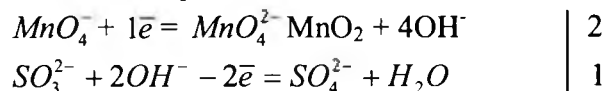
Схема реакции:



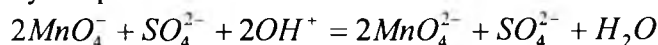
Электронный баланс:



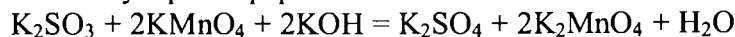
Ионно-электронный баланс:



Суммарно:



В молекулярной форме:

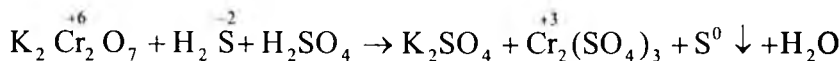


Фиолетовый раствор $KMnO_4$ превращается в раствор изумрудного цвета K_2MnO_4

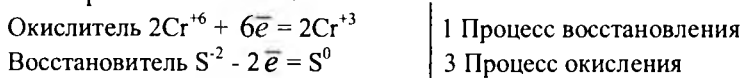
2. Реакции с участием дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в качестве окислителя

Степень окисления хрома в этом соединении в данном случае понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

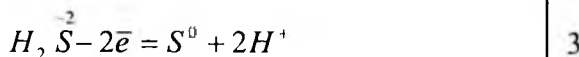
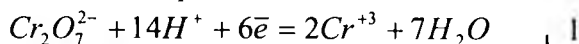
а) Схема реакции:



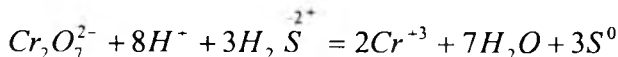
Электронный баланс:



Ионно-электронный баланс:



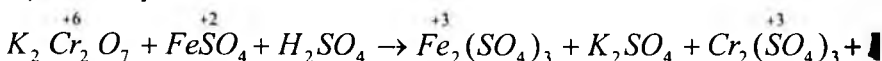
Суммарно:



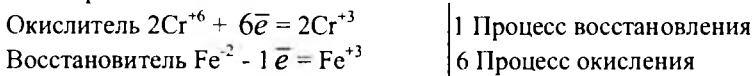
В молекулярной форме:



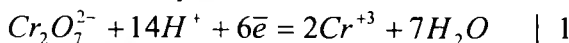
б) Схема реакции:



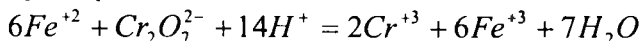
Электронный баланс:



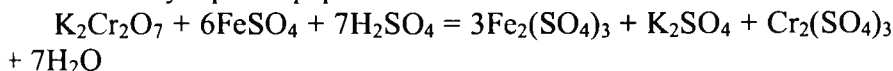
Ионно-электронный баланс:



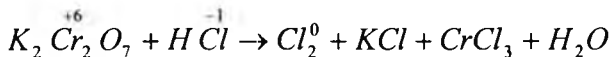
Суммарно:



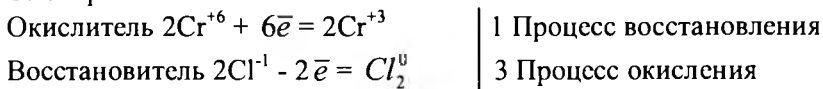
В молекулярной форме:



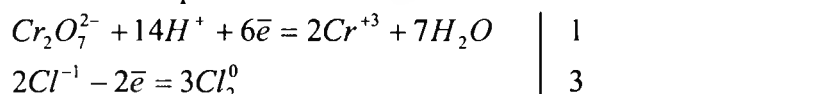
в) Схема реакции:



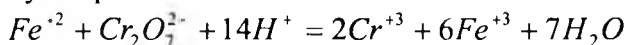
Электронный баланс:



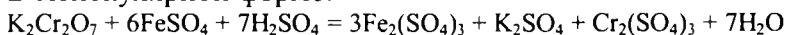
Ионно-электронный баланс:



Суммарно:



В молекулярной форме:



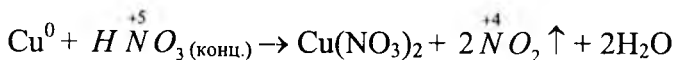
3. Окислительные свойства азотной кислоты (HNO₃)

Азотная кислота характеризуется сильно выраженными окислительными свойствами. Окислителем в молекуле азотной кислоты является $\overset{+5}{N}$, который в зависимости от концентрации HNO₃ и силы восстановителя (например, активности металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя $\overset{+4}{N}O_2$; $\overset{+2}{N}O$; $\overset{+1}{N}_2O$; N_2^0 и $\overset{+3}{N}H_3(NH_4NO_3)$. Какое из этих веществ образуется, зависит от природы восстановителя и от условий реакции, прежде всего от концентрации кислоты. Чем выше концентрация HNO₃, тем менее глубоко она восстанавливается.

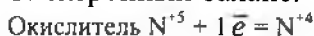
Концентрированная HNO₃ пассивирует некоторые металлы (Pb, Fe, Co, Ni и др.), образуя на их поверхности защитную

пленку оксидов, препятствующую растворению металла (поэтому ее можно перевозить в железных цистернах). При реакции концентрированной HNO_3 с металлами и неметаллами чаще всего выделяется NO_2 .

а) Схема реакции:

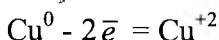
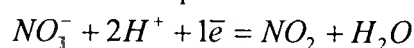


Электронный баланс:



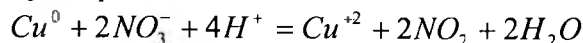
2 Процесс восстановления
1 Процесс окисления

Ионно-электронный баланс:

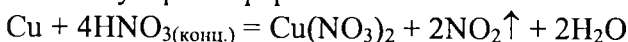


2
1

Суммарно:

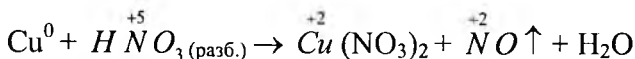


В молекулярной форме:

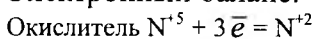


При взаимодействии разбавленной HNO_3 с малоактивными металлами (например, Cu) выделяется NO . В случае более активных металлов (Fe , Zn , Mg и т.д.) образуется N_2O .

б) Схема реакции:

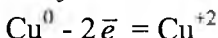
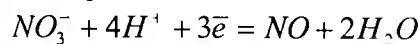


Электронный баланс:



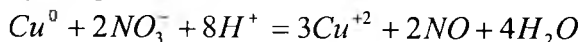
2 Процесс восстановления
3 Процесс окисления

Электронно-ионный баланс:

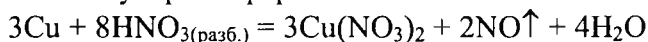


2
3

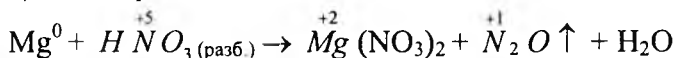
Суммарно:



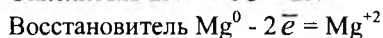
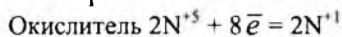
В молекулярной форме:



в) Схема реакции



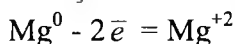
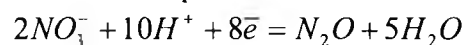
Электронный баланс:



1 Процесс восстановления

4 Процесс окисления

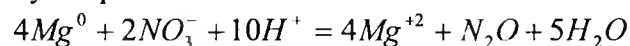
Ионно-электронный баланс:



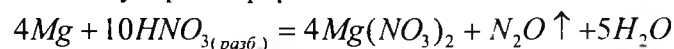
1

4

Суммарно:

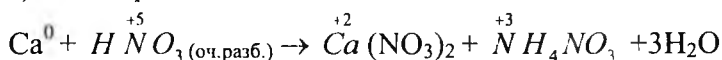


В молекулярной форме:

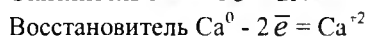
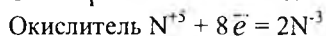


Сильно разбавленная HNO_3 взаимодействует с активными металлами (Zn, Mg, Ca, Al и т.п.) с образованием аммиака (NH_3), дающего в кислой среде нитрат аммония (NH_4NO_3).

г) Схема реакции:



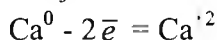
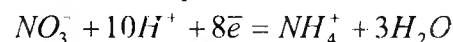
Электронный баланс:



1 Процесс восстановления

4 Процесс окисления

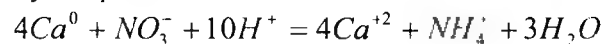
Ионно-электронный баланс:



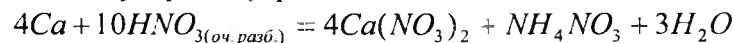
1

4

Суммарно:



В молекулярной форме:

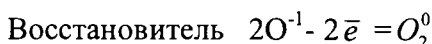
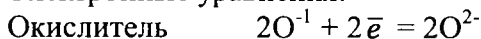


4. Пероксид водорода (H_2O_2) в окислительно-восстановительных реакциях

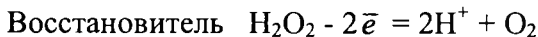
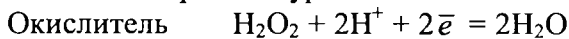
Степень окисления атома кислорода в H_2O_2 равна -1 , т.е. имеет промежуточное значение между его степенью окисления в простом веществе (0) и в воде (-2). Поэтому H_2O_2 обладает свойствами, как окислителя, так и восстановителя, хотя ее окислительные свойства выражены более ярко, чем восстановительные и обычно пероксид водорода используют как окислитель.

Окислительно-восстановительные свойства H_2O_2 выражают следующими электронными и ионно-электронными уравнениями.

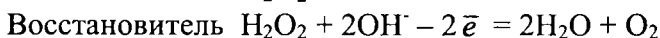
Электронные уравнения:



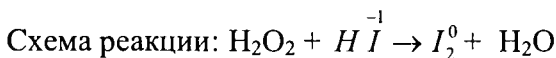
Ионно-электронные уравнения в кислой среде ($\text{pH} < 7$):



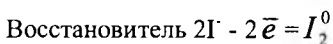
Ионно-электронные уравнения в щелочной среде ($\text{pH} > 7$):



а) Пероксид водорода – окислитель:



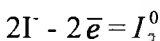
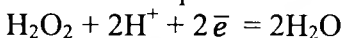
Электронный баланс:



1 Процесс восстановления

1 Процесс окисления

Ионно-электронный баланс:



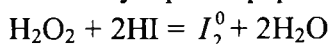
1

1

Суммарно:

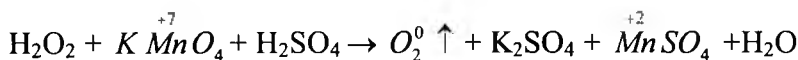


В молекулярной форме:

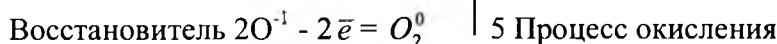
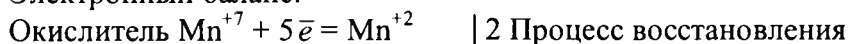


б) Пероксид водорода – восстановитель. При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.

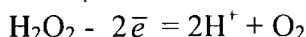
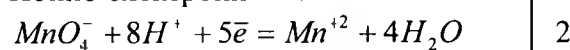
Схема реакции:



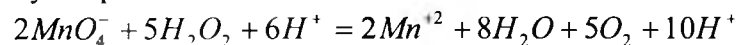
Электронный баланс:



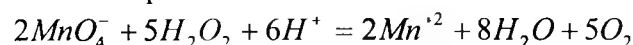
Ионно-электронный баланс:



Суммарно:



После сокращения:



В молекулярной форме:



9. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия изучает процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии, называемые электрохимическими процессами. Эти процессы можно разделить на две основные группы:

а) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);

б) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

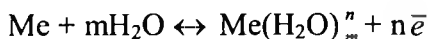
9.1. СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником, и электролита между ними. В электрохимии электродом принято считать любой проводящий электроны материал (металлы, графит и т.д.), находящийся в контакте с электролитом.

При погружении металла в раствор собственной соли начинает проходить процесс окисления металла за счет взаимодействия с полярными молекулами воды. В результате гидратированные ионы металла переходят в раствор, оставляя в металле избыток электронов. Металл заряжается отрицательно, а раствор — положительно. Поэтому на границе раздела фаз (металл/раствор) возникает двойной электрический слой и соответственно разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом или потенциалом электрода*.

По мере перехода гидратированных ионов металла в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует протеканию этого процесса и вызывает обратную реакцию восстановления ионов металла до атомов. С увеличением разности (скачка) потенциала

между электродом и раствором скорость прямой реакции уменьшается, а обратной – возрастает. При некотором значении потенциала скорости прямой и обратной реакции станут равными, установится динамическое равновесие:



или в упрощенном виде без гидратационной воды

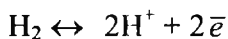


Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия, называется *равновесным электродным потенциалом* ($E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$).

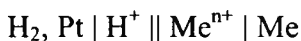
Непосредственно измерить величину этого потенциала нельзя. Однако можно определить разность электродных потенциалов. Поэтому для характеристики электродных процессов пользуются относительными значениями электродных потенциалов, измеренными по отношению к потенциалу нормального водородного электрода, величина которого условно приравнивается к нулю (E_6).

Нормальный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, играющей роль инертного проводника электрического тока, на которую электролитически наносят слой платиновой черни. Платиновая чернь, представляющая собой платину в тонкодисперсном состоянии, обладает способностью адсорбировать газообразный водород. Пластинку опускают в раствор хлороводородной (соляной) (HCl) или серной кислоты (H_2SO_4) с активной концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л (используется 1,25 М раствор HCl).

Во время работы очищенный газообразный водород непрерывно пропускают под давлением $1,01 \cdot 10^5$ Па (1 атм) при температуре 25°C через раствор HCl или H_2SO_4 . При этом протекает обратимая реакция:



Для определения электродного потенциала металла Me^{n+}/Me собирают цепь из нормального водородного электрода и электрода, изготовленного из исследуемого металла, которая схематично может быть представлена следующим образом:



Потенциал металлического электрода в растворе собственной соли с активной концентрацией 1 моль/л называется **стандартным электродным потенциалом**. Величина этого потенциала количественно характеризует восстановительную и окислительную способности металла и его ионов. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее восстановительные свойства металла и слабее окислительная способность его ионов. Чем больше значение стандартного электродного потенциала, тем сильнее окислительная способность ионов металла и слабее восстановительные свойства металла.

Величины стандартных электродных потенциалов различных элементов и их ионов приведены в справочниках в порядке их возрастания. Ряд металлов, расположенных последовательно по признаку увеличения стандартного электродного потенциала, называется **рядом напряжений металлов**:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем ближе к началу ряда напряжений расположен металл, тем сильнее восстановительная и слабее окислительная способность его иона в растворе (т.е. тем легче его ионы отдают (окисляются) и труднее присоединяют (восстанавливаются) электроны).

2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений после него, т.е.

восстанавливает ионы следующих за ним металлов в электро-нейтральные атомы, отдавая электроны, а сам превращается в ионы.

3. Только металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (H), например, Zn, Fe, Pb, способны вытеснять его из растворов кислот-неокислителей (HCl, H₂SO₄ разб).

В табл. 9.1. приведены величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых металлов, кислорода и воды. Если атомы или ионы, находящиеся в правой колонке таблицы (восстановители), вступают в реакции с атомами или ионами, находящимися в левой колонке (окислители) и притом расположенными в таблице ниже, то первые отдают электроны (окисляются), т.е. являются восстановителями, а вторые – принимают электроны (восстанавливаются), т.е. являются окислителями.

Таблица 9.1. Стандартные электродные потенциалы металлов, кислорода и воды

Окислитель	+ ne	Восстановитель	E°, В
Li ⁺	+ $\bar{e}$	Li	-3,04
Rb ⁺	+ $\bar{e}$	Rb	-2,93
K ⁺	+ $\bar{e}$	K	-2,92
Ba ²⁺	+2 $\bar{e}$	Ba	-2,91
Sr ²⁺	+2 $\bar{e}$	Sr	-2,89
Ca ²⁺	+2 $\bar{e}$	Ca	-2,87
Na ⁺	+ $\bar{e}$	Na	-2,71
Mg ²⁺	+2 $\bar{e}$	Mg	-2,36
Al ³⁺	+3 $\bar{e}$	Al	-1,66
Mn ²⁺	+2 $\bar{e}$	Mn	-1,18
Cr ²⁺	+2 $\bar{e}$	Cr	-0,91
2H ₂ O	+2 $\bar{e}$	H ₂ + 2OH ⁻	-0,83

Продолжение таблицы 9.1.

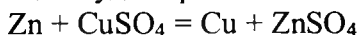
Окислитель	+ ne	Восстановитель	E°, В
Zn^{2+}	$+2\bar{e}$	Zn	-0,76
Cr^{3+}	$+3\bar{e}$	Cr	-0,74
Fe^{+}	$+2\bar{e}$	Fe	-0,44
$2\text{H}^{+}(10^{-7}\text{M})$	$+2\bar{e}$	H_2	-0,41
Cd^{2+}	$+2\bar{e}$	Cd	-0,40
Co^{2+}	$+2\bar{e}$	Co	-0,28
Ni^{2+}	$+2\bar{e}$	Ni	-0,25
Sn^{2+}	$+2\bar{e}$	Sn	-0,14
Pb^{2+}	$+2\bar{e}$	Pb	-0,13
Fe^{3+}	$+3\bar{e}$	Fe	-0,04
2H^{+}	$+2\bar{e}$	H_2	0,00
Sn^{4+}	$+4\bar{e}$	Sn	+0,01
Bi^{3+}	$+3\bar{e}$	Bi	+0,22
Cu^{2+}	$+2\bar{e}$	Cu	+0,34
$\text{O}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+4\bar{e}$	4OH^{-}	+0,40
Cu^{+}	$+\bar{e}$	Cu	+0,52
Hg^{2+}	$+2\bar{e}$	2Hg	+0,79
Ag^{+}	$+\bar{e}$	Ag	+0,80
$\text{O}^{2+} + 4\text{H}^{+}(10^{-7})$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+0,82
Hg^{2+}	$+2\bar{e}$	Hg	+0,85
Pd^{2+}	$+2\bar{e}$	Pd	+0,99
Pt^{2+}	$+2\bar{e}$	Pt	+1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+}$	$+4\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Au^{3+}	$+3\bar{e}$	Au	+1,50
Au^{+}	$+\bar{e}$	Au	+1,69

Пример. Возможно ли взаимодействие меди (Cu) с раствором сульфата цинка (ZnSO₄)?

Решение. Согласно табл. 9.1, стандартные электродные потенциалы этих металлов составляют: $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В и $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В. Так как медь имеет более высокий электродный потенциал и стоит в ряду напряжений после цинка, то она не способна восстанавливать ионы Zn^{2+} , т.е. вытеснять цинк из его соли. Реакция протекать не будет.

Пример. Возможно ли взаимодействие, если цинковую пластинку (Zn) опустить в раствор сульфата меди (CuSO₄)?

Решение. Согласно табл. 9.1, стандартные электродные потенциалы этих металлов составляют: $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В и $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В. Так как цинк имеет более низкий электродный потенциал и стоит в ряду напряжений до меди, то он способен восстанавливать ионы Cu^{2+} , т.е. вытеснять медь из ее соли. В данном случае ион Cu^{2+} является окислителем, а Zn – восстановителем. Реакция будет протекать по следующей схеме:



Восстановитель $Zn^0 - 2\bar{e} = Zn^{2+}$ 1 Процесс окисления

Окислитель $Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu^0$ 1 Процесс восстановления

Таким образом, цинк будет растворяться, а медь – выделяться на цинковой пластинке.

Если концентрация (активность) одноименных ионов в растворах соли, в которые погружены металлы, не соответствует стандартному значению (1 моль/л), то величины электродных потенциалов металлов будут отличаться от величин их стандартных электродных потенциалов, приведенных в табл. 9.1. В этом случае для определения величин электродных потенциалов металлов используют **уравнение В. Нернста**:

$$E^0_{Me^{n+}/Me} = E^0_{Me^{n+}/Me} + (0,059 / n) \cdot \lg c_{Me^{n+}}$$

где $E_{Me^{n+}/Me}$ – искомый электродный потенциал металла (В);

$E^0_{Me^{n+}/Me}$ – его стандартный электродный потенциал (В);

n – количество электронов, участвующих в процессе окисления-восстановления;

$c_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе (моль/л); в случае очень концентрированных растворов вместо концентрации ионов подставляется их активность ($\alpha = \gamma \cdot c$).

Пример. Определите величину потенциала серебряного электрода (Ag) в растворе нитрата серебра ($AgNO_3$) с концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. Стандартный электродный потенциал серебра равен $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80В$.

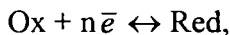
По уравнению В. Нернста вычисляем потенциал серебряного электрода в данных условиях:

$$E^0_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + (0,059/n) \cdot \lg c_{Ag^+}$$

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0,80 + (0,059/1) \cdot \lg 0,1 = 0,80 + 0,059 \cdot (-1) = 0,741В.$$

Потенциалы окислительно-восстановительных (редокси-) электродов. Любая электродная реакция в принципе представляет собой окислительно-восстановительную реакцию. Однако, к окислительно-восстановительным (редокси-) электродам относят только те электроды, в реакциях которых не принимают непосредственного участия металлы и газы. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители.

В общем виде равновесие на электродах для простых систем записывается уравнением:



где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала редокси-элек-

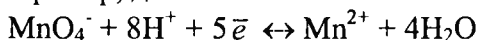
трода имеет вид:

$$E_{ox/Red} = E_{ox/Red}^0 + (0,059)/n \cdot \lg c_{ox}/c_{red}$$

или через активности

$$E_{ox/Red} = E_{ox/Red}^0 + (0,059)/n \cdot \lg a_{ox}/a_{red}$$

В более сложных редокси-процессах участвуют ионы OH^- и H^+ . В этих случаях потенциал редокси-электрода существенно зависит от pH. Например, для системы:



потенциал определяется уравнением:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + (0,059) \cdot \lg(c_{MnO_4^-} \cdot c_{H^+}^8) / c_{Mn^{2+}}$$

или через активности

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}^0 + (0,059) \cdot \lg(a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8) / a_{Mn^{2+}}$$

Потенциалы газовых электродов. Газовые электроды сравнения состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и является катализатором электродной реакции (ускоряет установление равновесия на электроде). В качестве материала для проводника обычно используют платину.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газообразные компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов (p). Уравнение для расчета потенциала водородного электрода имеет вид:

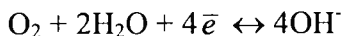
$$E_{H^+/H_2} = RT / 2F \cdot \lg a_{H^+} / \bar{p}_{H_2},$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – число Фарадея (см. законы электролиза).

При 298 K, учитывая, что $\lg a_{H^+} = -pH$, и $\lg a = \bar{p}_{H_2}$ при стандартных условиях равно 1, получаем:

$$E_{H^+/H_2} = -0,059pH.$$

Если платиновую пластину привести в контакт с кислородом, содержащим ионы, образующиеся при восстановлении кислорода (OH^-), то на кислородном электроде O_2 , $\text{Pt}|\text{OH}^-$ протекает реакция:



Равновесный потенциал кислородного электрода в зависимости от pH и концентрации кислорода при 298 К можно записать:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + (0,059/4) \lg(\bar{p}_{\text{O}_2} \cdot a^2 \text{H}_2\text{O}) / a^4 \text{OH}^-.$$

В ходе реакции активность воды можно считать постоянной величиной. Поэтому значение $(0,059/4) \lg a^2 \text{H}_2\text{O}$ вводят в $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ и, подставляя значение $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ при $\bar{p}_{\text{O}_2} = 1$ получаем:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0,059 \text{ pH}.$$

Расчеты кислородных потенциалов в соответствии с электрохимическими уравнениями в зависимости от pH среды см. в разделе 9.3.

9.2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

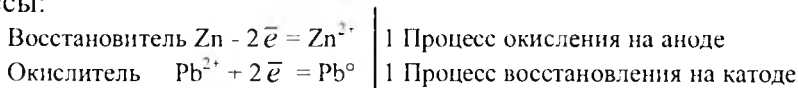
Два металла, будучи погруженными в растворы их солей, которые сообщаются между собой посредством электролитического мостика, заполненного электролитом, образуют гальванический элемент. Пластинки металлов, погруженные в растворы, называются электродами данного элемента. Если соединить наружные концы электродов (полюсы элемента) проводником, то от металла, у которого величина стандартного электродного потенциала меньше, начинают перемещаться электроны к металлу, у которого она больше (например, от Zn к Cu или от Zn к Pb). Уход электронов нарушает равновесие, существующее между металлом и его ионами в растворе, и

вызывает переход в раствор нового количества ионов – металл постепенно растворяется. В то же время электроны, переходящие к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы – металл выделяется из раствора.

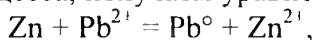
Электрод, на котором протекает окисление, называется **анодом**. Электрод, на котором протекает восстановление, называется **катодом**. В свинцово-цинковом элементе цинковый электрод является анодом ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$), а свинцовый – катодом ($E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13B$), т.е. в гальваническом элементе анодом становится электрод, изготовленный из металла, обладающего меньшим стандартным электродным потенциалом. Катодом – большим стандартным электродным потенциалом.

Таким образом, в замкнутом гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла, не соприкасающимися непосредственно друг с другом. Атомы первого металла, отдавая электроны, превращаются в ионы и переходят в раствор, а ионы второго металла, присоединяя электроны, превращаются в атомы и осаждаются на электроде. Первый металл вытесняет второй из раствора его соли.

При работе гальванического элемента, составленного из цинка и свинца, погруженных соответственно в растворы $Zn(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, у электродов происходят следующие процессы:

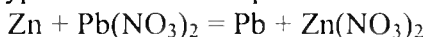


Суммируя оба процесса, получаем уравнение:



выражающее происходящую в элементе реакцию в ионной форме.

Молекулярное уравнение той же реакции имеет вид:



Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС)

равна разности потенциалов двух его электродов. При ее определении вычитают из большего потенциала меньший, т.е. из потенциала катода (E_k) потенциал анода (E_a).

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a$$

Нормальная (стандартная) ЭДС гальванического элемента равна разности нормальных (стандартных) потенциалов его электродов. Например, ЭДС рассмотренного выше свинцо-цинкового элемента равна:

$$\text{ЭДС} = E_k^0 - E_a^0 = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ В},$$

где $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 \text{ В}$, $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}$.

Такую величину ЭДС будет иметь при условии, что металлы погружены в растворы их солей, в которых концентрация ионов равна 1 моль/л. При других концентрациях растворов величины электродных потенциалов металлов, а следовательно и ЭДС, будут иные. Их можно вычислить по приведенной ранее формуле В. Нернста.

Пример. Найти ЭДС гальванического элемента, образованного цинковым электродом, опущенным в раствор нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 0,1 моль/л, и свинцовым электродом, опущенным в раствор нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 2 моль/л.

Решение. Стандартные электродные потенциалы цинка и свинца составляют:

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 \text{ В}.$$

По уравнению В. Нернста вычисляем потенциалы цинкового и свинцового электродов в данных условиях:

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + (0,059/n) \cdot \lg c_{Zn^{2+}},$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 + 0,0295/2 \cdot \lg 0,1 = -0,76 + 0,0295 \cdot (-1) = -0,79 \text{ В}$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + (0,059/n) \cdot \lg c_{Pb^{2+}},$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 + (0,059/2) \cdot \lg 2 = -0,13 + 0,0295 \cdot 0,3010 = -0,12 \text{ В}.$$

Находим электродвижущую силу гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a = E_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = -0,12 - (-0,79) = 0,67 \text{ В.}$$

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

В химических источниках тока химическая энергия преобразуется в электрическую. К химическим источникам тока относят гальванические элементы, топливные элементы и аккумуляторы.

Гальванические элементы могут быть соединены последовательно или параллельно. Работа, совершающаяся движущимися во внешней цепи электронами (разрядный ток), определяется свободной энергией окислительно-восстановительной реакции. Из-за омического падения напряжения и электродной поляризации разрядное напряжение гальванического элемента несколько меньше его ЭДС. Поляризация рассмотрена подробно в разделе 9.3. Посредством последовательного соединения гальванических элементов в батарею может быть реализовано любое требуемое разрядное напряжение – U .

$$U = E_0 - I(r_1 + r_2) - \Delta E,$$

где E_0 – ЭДС элемента;

I – сила тока;

r_1 и r_2 – сопротивления проводников первого и второго рода внутри элемента;

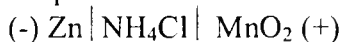
ΔE – поляризация элемента (сумма катодной и анодной поляризаций).

При работе гальванического элемента уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, возрастает поляризация электродов, что приводит к уменьшению ЭДС элемента в соответствии с уравнением Нернста.

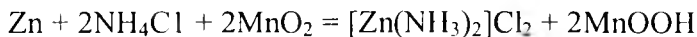
Для получения высокого напряжения желательно, чтобы на

электродах возникали максимально высокие потенциалы. Наиболее отрицательные потенциалы имеют щелочные и щелочно-земельные металлы, однако все они могут быть использованы только с неводными электролитами. Наиболее положительные потенциалы имеют оксиды и другие соединения некоторых металлов, а также фосфор и хлор. Предельную разность потенциалов ($\approx 5 \text{ В}$) имеет пара литий-фтор. В выпускаемых промышленностью химических источниках тока окислителями служат, главным образом, PbO_2 , NiOOH , MnO_2 , восстановителями – Zn , Pb , Cd , Li , Fe , хлориды меди и свинца и др.

Основные характеристики ионпроводящих материалов, обуславливающие их выбор для химических источников тока: электрическая проводимость, совместимость с активными материалами, температуры замерзания и кипения. В большинстве случаев используются водные растворы щелочей, кислот или солей, имеющие высокую электрическую проводимость и существующие в жидком состоянии в широких пределах температур. Начинают применять твердые электролиты, например, RbAg_4I_5 , которые облегчают герметизацию и миниатюризацию. Марганцово-цинковые элементы применяются для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитол, карманных фонарей и др. Анодом служит цинковый электрод, катодом – электрод из смеси MnO_2 с графитом, электролитом является паста, состоящая из NH_4Cl с загустителем (крахмал, мука), либо бумага, пропитанная раствором KOH :



Суммарное уравнение реакции процесса:

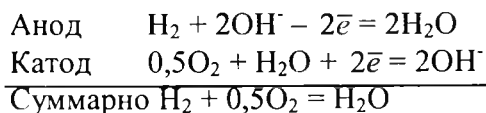


Серебряно-цинковые элементы имеют высокое напряжение и удельную энергию (см. ниже), но они дороги из-за стоимости серебра. Имеются элементы, которые активизируются, приходя

в рабочее состояние перед началом их использования (медно-хлоридно-магниевые, где анод-магний, катод-CuCl, электролит – сухой NaCl). Разработаны элементы с неводными растворами электролитов. Они используются в электронной аппаратуре, портативных ЭВМ, часах, и т. д.

Основные показатели химических источников тока: разрядное напряжение; емкость – количество электричества, которое отдает источник тока при разряде; удельная энергия – энергия, отдаваемая при разряде, отнесенная к единице массы.

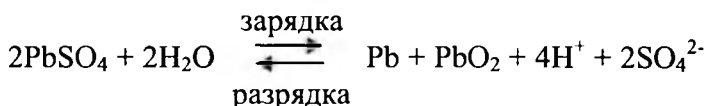
На основе реакций окисления водорода $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ (H_2 – восстановитель) и восстановления кислорода $0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$ (O_2 – окислитель) в настоящее время созданы высокоэффективные электрохимические энергоустановки с применением топливных элементов. Во внешней цепи топливного элемента электроны перемещаются от анода к катоду, а в растворе ионы OH^- движутся от катода к аноду:



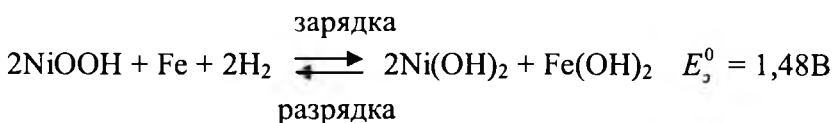
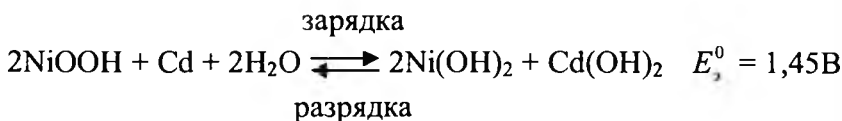
Таким образом, химическая энергия превращается в электрическую. В топливных элементах сырьем может служить также водород, получаемый как целевой продукт по реакции: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$. Для увеличения напряжения топливные элементы соединяют в батареи, которые могут иметь удельную энергию 400–800 Вт · ч/кг с КПД 60–70%, обеспечивающие космонавтов в полетах и электроэнергией, и водой. Построены электрохимические установки мощностью от 40кВт до 11 МВт.

Устройства, в которых электрическая энергия превращается в химическую, а затем химическая энергия снова превращается в электрическую, называют **аккумуляторами**. В процессе накопления химической энергии аккумулятор работает в качестве электролизера (зарядка аккумулятора), а в процессе

превращения химической энергии в электрическую (разрядка аккумулятора) он работает как гальванический элемент. Суммарная реакция в свинцовом аккумуляторе имеет вид:



Промышленность выпускает также никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы (щелочные). Положительный электрод содержит гидроксид никеля, отрицательными электродами являются соответственно кадмий или железо. Суммарно уравнения реакций можно представить следующим образом:



Никель-кадмиевые аккумуляторы применяют для питания приемников, аппаратуры связи и различных электронных приборов. Никель-железные аккумуляторы служат до 10 лет, но имеют невысокое напряжение и низкий КПД; применяются для питания погрузчиков, электрокаров и т.д.

Активно используются и аккумуляторы с литиевым отрицательным электродом, неводными электролитами и положительным электродом на основе оксидов металлов (V, Ni, Co, Mn), которые применяют в слаботочковой аппаратуре.

9.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электролизом называются окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании постоянного тока через раствор или расплав электролита катионы перемещаются к катоду, где восстанавливаются, а анионы – к аноду, где окисляются.

Для перевода различных ионов в нейтральные атомы или группы атомов требуется разное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие труднее. Чем менее положительна величина стандартного электродного потенциала, тем труднее при прочих равных условиях разряжаются катионы на катоде (легче всего разряжаются ионы Au^{3+} , Ag^+ ; труднее всего Li^+ , Rb^+ , K^+ см. табл. 9.1). Чем более положительна величина стандартного электродного потенциала, тем труднее разряжаются анионы на аноде.

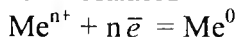
Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то на катоде, в первую очередь, разряжаются ионы того металла, у которого величина стандартного электродного потенциала более положительна. Например, из раствора, содержащего ионы Sn^{2+} ($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = +0,136\text{В}$) и Cu^{2+} ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$), при прочих равных условиях, сначала выделится металлическая медь, имеющая более положительный электродный потенциал. Однако не надо забывать, что величина электродного потенциала металла зависит от концентрации его ионов в растворе. Поэтому выделение металла с менее положительным электродным потенциалом может происходить раньше, чем выделение металла с более положительным электродным потенциалом, если концентрация последнего мала по сравнению с первым.

На аноде при прочих равных условиях, в первую очередь, будут разряжаться анионы с менее положительным электродным потенциалом. Например, из раствора, содержащего ионы иода ($E_{I_2/I}^0 = +0,621B$) и хлора ($E_{Cl_2/Cl}^0 = +1,359B$), сначала выделится иод.

В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы воды (H^+ и OH^-). Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, ионы водорода будут разряжаться на катоде раньше, чем ионы всех металлов, имеющих менее положительные потенциалы. Потенциал процесса восстановления водорода, как известно, зависит от концентрации его ионов в растворе и для случая нейтральной среды ($pH = 7$) равен $-0,41$ В. Следовательно, на катоде из нейтрального раствора будут выделяться все металлы, имеющие электродный потенциал более положительный, чем указанное значение (начиная приблизительно с олова). Катионы металлов (начиная приблизительно с титана $E_{Ti^{2+}/Ti}^0 = -1,628B$), имеющие значительно менее положительный потенциал, чем $-0,41$ В, на катоде разряжаться не будут, а произойдет выделение водорода. Если потенциал металла близок по величине к $-0,41$ В (такие металлы как Zn , Cr , Fe , Cd , Ni), то в зависимости от концентрации раствора и условий электролиза (плотности тока, температуры, состава электролита и т.д.) возможно как восстановление металла, так и выделение водорода, нередко наблюдается совместное выделение металла и водорода.

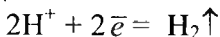
Таким образом, при электролизе растворов солей на катоде могут протекать следующие процессы:

а) восстановление ионов металлов



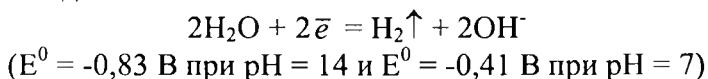
б) выделение водорода:

в сильноокислой среде (большая концентрация ионов H^+)



в нейтральной или щелочной среде могут восстанавливаться

молекулы воды

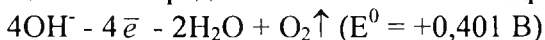


У анода могут разряжаться или ионы кислотных остатков, или гидроксидные ионы воды (OH^-). Не следует также забывать, что материал анода в процессе электролиза может окисляться. В связи с этим, различают электролиз с инертным и активным анодами. Инертным (нерастворимым) называется анод, материал которого не окисляется в процессе электролиза, например, графит, уголь, платина. Активным (растворимым) называется анод, материал которого окисляется в процессе электролиза. При использовании активного анода происходит окисление (растворение) самого материала, из которого он сделан.

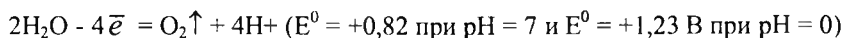
На инертном аноде при электролизе водных растворов сильных щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей, а также фтористоводородной кислоты и фторидов происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.

Протекающие при этом электрохимические реакции могут быть описаны следующими уравнениями:

а) в сильнощелочной среде окисляются ионы гидроксида



б) в нейтральной и кислой среде окисляются молекулы воды



В рассматриваемых случаях электрохимическое окисление воды является энергетически более выгодным процессом, так как кислородсодержащие анионы или не способны окисляться, или их окисление происходит при очень высоких потенциалах. Например, стандартный потенциал окисления иона SO_4^{2-} ($E^0_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = +2,01$ В) значительно превышает стандартный потенциал окисления воды при $\text{pH} = 7$ ($E^0_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = +0,82$ В).

Стандартный потенциал окисления ионов фтора еще больше (+287 В).

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода разряжаются анионы (Cl, I, S⁺ и др.) с выделением Cl₂, I₂, S и т.п.

ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Электролиз водного раствора иодида калия (KI) на угольном аноде

Иодид калия находится в растворе в виде ионов K⁺ и I⁻. При протекании тока ионы K⁺ передвигаются к катоду, ионы I⁻ — к аноду. Но так как калий стоит в ряду напряжений гораздо раньше водорода (см. табл. 9.1), то у катода разряжаются не ионы калия ($E_{K^+/K}^0 = -2,925$ В), а ионы водорода ($E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41$ В), образовавшиеся при диссоциации (разложении) воды. Таким образом, у катода выделяется газообразный водород. По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксидные ионы, освобождающиеся из молекул воды, а также ионы K⁺, непрерывно перемещающиеся к катоду. Образуется раствор KOH. У анода происходит выделение иода ($E_{I_2/2I^-}^0 = +0,621$ В), так как ионы I⁻ на аноде окисляются легче, чем происходит разложение воды при pH = 7 ($E_{O_2, 4H^+/2H_2O}^0 = +0,82$ В).

Общая схема электролиза KI выглядит следующим образом:

KI (в растворе K ⁺ + I ⁻)	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-(KOH)$	$2I^- - 2\bar{e} = I_2$

2. Электролиз водного раствора сульфата калия (K_2SO_4) на угольном аноде

В результате процесса диссоциации водный раствор K_2SO_4 при $pH = 7$ содержит ионы K^+ , SO_4^{2-} , H^+ и OH^- . Так как в этих условиях ионы K^+ ($E_{K^+/K}^0 = -2,925$ В) разряжаются труднее, чем ионы H^+ ($E_{2H^+/H_2}^0 = -0,41$ В), а ионы SO_4^{2-} ($E_{S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}}^0 = +2,01$ В) труднее, чем ионы OH^- ($E_{O_2+4H^+/H_2O}^0 = +0,82$ В), то при пропускании электрического тока у катода будут восстанавливаться ионы водорода, у анода – окисляться гидроксидные группы, т.е. фактически будет протекать электролиз воды. В то же время, вследствие разряда водородных и гидроксидных ионов воды и непрерывного перемещения ионов K^+ к катоду, а ионов SO_4^{2-} к аноду, у катода образуется раствор гидроксида калия (KOH), а у анода – раствор серной кислоты (H_2SO_4).

Общая схема электролиза K_2SO_4 выглядит следующим образом:

K_2SO_4 (в растворе $2K^+ + SO_4^{2-}$)	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$2H_2O + 2\bar{e} = H_2\uparrow + 2OH^-(KOH)$	$2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+(H_2SO_4)$

3. Электролиз водного раствора сульфата меди ($CuSO_4$) с угольным анодом

Раствор содержит ионы Cu^{+2} и SO_4^{2-} , у электродов ионы H^+ из-за диссоциации воды и гидролиза соли и OH^- из-за диссоциации воды, pH этого раствора около 4. При пропускании тока ионы Cu^{2+} и H^+ перемещаются к катоду, а ионы SO_4^{2-} и OH^- – к аноду. Так как стандартный электродный потенциал пары

Cu^{2+}/Cu ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$) положительнее электродного потенциала пары $2\text{H}^+/\text{H}_2$ при $\text{pH} = 4$ ($E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,23 \text{ В}$), то, принимая от катода по два электрона, ионы Cu^{2+} превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается медью. Так как стандартный электродный потенциал ионов SO_4^{2-} ($E^0_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_4} = +2,01 \text{ В}$) положительнее электродного потенциала разложения воды при $\text{pH} = 4$ ($E^0_{\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,228 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,228 - 0,059 \cdot 4 = +0,995 \text{ В}$), то на аноде происходит выделение кислорода.

Общая схема электролиза CuSO_4 выглядит следующим образом:

CuSO_4 (в растворе $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$

4. Электролиз водного раствора сульфата меди (CuSO_4) на медном аноде

Особым образом протекает электролиз, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе. В этом случае у анода никакие ионы не разряжаются, но сам анод постепенно растворяется. Весь процесс сводится к выделению меди ($E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$) на катоде, так как ее электродный потенциал положительнее, чем потенциал выделения водорода ($E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,23 \text{ В}$) из воды при $\text{pH} = 4$, и постепенному растворению медного анода, поскольку электродный потенциал

меди менее положителен, чем потенциал выделения кислорода ($E_{O_2+4H^+/H_2O}^0 = +0,995 \text{ В}$) из воды при $\text{pH} = 4$. Количество CuSO_4 в растворе остается неизменным.

Общая схема электролиза CuSO_4 выглядит следующим образом:

CuSO_4 (в растворе $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$)	
Реакция восстановления у катода	Реакция окисления у анода
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА (М. Фарадей, 1834 г.).

Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе раствора, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества.

Одно и то же количество электричества при электролизе растворов с различными химическими соединениями выделяет на электродах разные вещества в количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов.

Для выделения на электроде из раствора электролита одной молярной массы эквивалентов любого вещества нужно пропустить через раствор 96500 кулонов электричества.

$$m = (ItM_z)/F \text{ или } V = (ItV_z)/F,$$

где m – масса восстановленного или окисленного вещества (г);

I – сила пропускаемого тока (А);

τ – время электролиза (с);

M_z – молярная масса эквивалентов вещества (г/моль);

V – объем восстановленного или окисленного газа (л);

V_z – эквивалентный объем газа (л/моль);

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Пользуясь этими

законами можно производить целый ряд расчетов, связанных с процессом электролиза.

Пример. Сколько г меди (Cu) выделится на катоде при пропускании через раствор сульфата меди (CuSO_4) тока силой 5 А в течение 10 мин (600 с)?

Решение. Определим количество протекшего через раствор электричества:

$$Q = It$$
$$Q = 5 \cdot 600 = 3000 \text{ Кл.}$$

Молярная масса эквивалентов меди равна:

$$M_{\text{э,Cu}} = A_{\text{Cu}}/n = 63,54/2 = 31,77 \text{ г/моль,}$$

где n – число принимаемых или отдаваемых веществом электронов соответственно при его восстановлении или окислении.

Следовательно, 96500 Кл выделяют 31,77 г меди. Искомое количество меди:

$$m = (M_{\text{э,Cu}} \cdot Q)/F = (31,77 \cdot 3000)/96500 = 0,98 \text{ г.}$$

Пример. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить при нормальных условиях 5,6 л водорода (H_2)?

Решение. Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Так как молярный объем эквивалентов водорода ($V_{\text{э,H}_2}$) при нормальных условиях составляет 11,2 л, то искомое количество электричества будет равно:

$Q = (F \cdot V_{\text{H}_2})/V_{\text{э,H}_2} = (96500 \cdot 5,6)/11,2 = 48250 \text{ Кл.}$ Определим время прохождения тока:

$$\tau = Q/I = 48250/10 = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

Пример. При пропускании тока через раствор соли серебра

на катоде за 10 мин (600 с) выделился 1 г серебра (Ag). Определите силу тока.

Решение. Молярная масса эквивалентов Ag равна 107,9 г/моль. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти $96500 : 107,9 = 894$ Кл. Отсюда сила тока составляет:

$$I = Q/\tau = 894/600 = 1,5 \text{ А.}$$

Пример. Найти молярную массу эквивалентов олова (Sn), если при токе 2,5 А из раствора хлорида олова (II) (SnCl_2) за 30 мин (1800 с) выделилось 2,77 г олова.

Решение. Количество электричества, прошедшее через раствор за 30 мин, равно:

$$Q = I \cdot \tau = 2,5 \cdot 1800 = 4500 \text{ Кл.}$$

Так как для выделения одной молярной массы эквивалентов вещества требуется 96500 Кл, то молярная масса эквивалентов олова составляет:

$$M_{\text{э, Sn}} = (m \cdot F)/Q = (2,77 \cdot 96500)/4500 = 59,4 \text{ г.}$$

На практике электролиз требует больше времени, чем это вычисляется по вышеуказанной формуле Фарадея. Причина этого заключается в том, что наряду с главной реакцией на электродах происходят различные побочные процессы (например, разрядка других ионов и т.п.), а также необходимы дополнительные затраты электричества на поляризацию электродов и преодоление омического падения напряжения. Поэтому коэффициент полезного действия тока (называемый иначе выход по току или эффективность тока) почти всегда $< 100\%$.

Наименьшее напряжение, которое необходимо приложить к электродам для обеспечения непрерывного электролиза определенного электролита, называется его напряжением разложения. Значения этой величины зависят от природы катионов и анионов, входящих в состав электролита. Величины напряжений разложения различных электролитов приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2. Напряжения разложения 1н растворов некоторых электролитов

Электролит	Напряжение разложения, В	Электролит	Напряжение разложения, В	Электролит	Напряжение разложения, В
ZnSO ₄	2,35	Pb(NO ₃) ₂	1,52	HCl	1,31
ZnBr ₂	1,80	AgNO ₃	0,70	HBr	0,94
CdSO ₄	2,03	CuSO ₄	1,36	HI	0,52
CdCl ₂	1,88	H ₂ SO ₄	1,67	NaOH	1,69
Cd(NO ₃) ₂	1,98	HNO ₃	1,69	KOH	1,67
NiSO ₄	2,09	HClO ₄	1,65	NH ₄ OH	1,74
NiCl ₂	1,85	H ₃ PO ₄	1,70		

Экспериментальные значения указанных величин всегда больше теоретических. Причина этого заключается в том, что при вычислении напряжения разложения не учитывается так называемое перенапряжение на электродах (поляризация электродов).

Это явление связано с тем, что потенциалы электродов, измеренные в равновесных условиях, отличаются от потенциалов тех же электродов при прохождении электрического тока. Изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока называется его поляризацией (перенапряжением):

$$\Delta E = E_i - E_p,$$

где ΔE – поляризация электрода, В;

E_i – потенциал электрода при прохождении тока, В;

E_p – равновесный потенциал, В.

Поляризация может наблюдаться как на катоде – **катодная поляризация**, так и на аноде - **анодная поляризация**. Для экспериментального определения поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от силы протекающего через электрод тока. Согласно закону М. Фарадея сила тока пропорциональна количеству вещества, прореагировавшего на электроде в единицу времени, т.е. скорости электрохимической реакции. Так как сила тока I зависит от площади электрода S , то для характеристики скорости электрохимической реакции используют величину плотности тока ($i = I/S$), равную отношению силы тока к площади поверхности электрода (не зависит от площади электрода). Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии:

- а) подвод реагентов к электроду;
- б) собственно электрохимическая реакция;
- в) отвод продуктов реакции от электрода.

Все перечисленные стадии протекают с конечными скоростями причем наиболее медленная из них лимитирует скорость всей электрохимической реакции. Для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, т.е. его поляризация. Следовательно, возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от типа замедленной стадии на электроде возникает или концентрационная, или электрохимическая поляризация.

Ниже приведены величины поляризации (перенапряжения) водорода на электродах из разных металлов в стандартных условиях и плотности тока $0,01 \text{ A/cm}^2$:

Металл катода	Pt	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
Перенапряжение, В	-0,07	-0,39	-0,56	-0,58	-0,75	-1,04	-1,08	-1,09

Как видно из приведенных данных, перенапряжение

водорода может достигать на некоторых электродах (особенно из Hg Pb и Sn) весьма большой величины. Это имеет важное значение для электролиза. Благодаря перенапряжению водорода на катоде можно выделять такие металлы, которые, судя по их окислительно-восстановительным потенциалам, выделяться не должны.

Кроме природы металла и состояния его поверхности величина поляризации (перенапряжения) зависит также от плотности тока и температуры. Повышение температуры уменьшает величину поляризации (перенапряжения), а повышение плотности тока - увеличивает ее. Так при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ перенапряжение водорода на меди составляет - 0,85 В, а при $0,01 \text{ А/см}^2$ - только -0,58 В. Поляризация (перенапряжение) кислорода на гладком платиновом аноде при плотности тока $0,01 \text{ А/см}^2$ составляет в кислой среде +0,40 В, а в щелочной среде достигает +1,4 В. Поляризация наблюдается и при выделении металлов. Однако при небольших плотностях тока она обычно очень мала и ее можно не принимать во внимание. Законы Фарадея справедливы для химических источников тока.

Методом электролиза получают гальванопокрытия металлами и сплавами, которые выделяются на катоде (катодом служит изделие). Метод электролиза применяют для рафинирования очистки) металлов, где анодом служит очищаемый металл. На аноде растворяются основной металл и примеси, потенциалы которых отрицательнее основного металла. Примеси, имеющие более положительный потенциал, выпадают в виде шлама. На катоде выделяется металл, имеющий более положительный потенциал. Так очищают медь, серебро, свинец, олово и т.д.

9.4. КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозия - это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического воздействия на него окружающей среды, которое протекает с уменьшением энергии Гиббса системы.

Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15% от ежегодного их выпуска, т.е. за 6-7 лет теряется годовое производство металлов в мировом масштабе. По механизму коррозионных процессов в зависимости от свойств коррозионной среды различают два основных вида коррозии:

1. **Химическая коррозия**, протекающая в средах, проводящих электрический ток (газовая коррозия и коррозия в неэлектролитах);

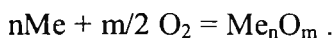
2. **Электрохимическая коррозия**, осуществляющаяся в средах с ионной проводимостью (анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя).

При коррозии происходит гетерогенное окисление металла, сопровождаемое восстановлением одного или нескольких компонентов среды. Если среда неэлектропроводна, протекает химическая коррозия.

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Химическая коррозия состоит в воздействии газообразных окислителей (кислород, галогены) на металл или парообразных веществ под действием высоких температур в отсутствии влаги. Химическая коррозия также возникает при контакте металла с агрессивной органической жидкостью, неэлектролитом, которой, например, является сернистая нефть.

При коррозии металла в атмосфере кислорода уравнение реакции окисления можно записать в общем виде:



Процесс может протекать при условии, если энергия Гиббса меньше нуля: $\Delta G < 0$. Энергия Гиббса простого вещества – кислорода, по определению равна нулю, поэтому ΔG реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G^0 - (mRT) / 2 \ln \bar{p}_{O_2}.$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса реакции (приведена в справочниках);

$\bar{p}_{O_2}$ – относительное парциальное давление кислорода.

Для большинства металлов стандартная энергия Гиббса их окисления (при атмосферном давлении) меньше нуля, что говорит о возможности протекания коррозии металлов. Величина $\Delta G > 0$, при которой коррозия невозможна, может быть при очень низком давлении O_2 , что практически не реально. Термодинамический расчет указывает на возможное направление процесса, но не на его скорость.

В процессе окисления металла или сплава на его поверхности образуется оксидная пленка (окалина), мешающая диффузному процессу проникновения кислорода к металлу. Через окалину диффундирует окислитель (O_2), а в противоположном направлении через окалину одновременно протекает диффузия ионов металла к поверхности. Атомы кислорода в пленке ионизируются: $O + 2\bar{e} = O^{2-}$ и с ионами металла ($Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$) образуют оксиды, располагающиеся на поверхности металла по типу пленки. Прирост толщины окалины зависит от времени и температуры. Скорость коррозии возрастает с увеличением температуры из-за повышения коэффициента диффузии и изменения защитных свойств окалины. Механические напряжения могут вызвать растрескивание окалины и ускорение газовой коррозии. Ускоряют газовую коррозию и некоторые примеси (S, Cl_2 и др.).

Если диффузия компонентов сквозь окалину затруднена, то первичные слои окалины (оксиды металлов) оказывают защитное действие против дальнейшей газовой коррозии (пассивиро-

вание металлов см. далее). Скорость окисления металла оценивают по величине роста пленки δ во времени t :

$$\delta = k \cdot \ln t.$$

Для ряда металлов установлена логарифмическая зависимость роста образования пленки (Al, Zn, Cr). Процесс коррозии при увеличении толщины пленки замедляется, поскольку замедляется процесс диффузии реагентов через пленку.

Процессы, аналогичные газовой коррозии, происходят при термохимической обработке металлов в газовых средах, которую используют, в частности, для получения поверхностных слоев (пленок). Такой слой должен иметь оптимальную толщину, чтобы тормозить диффузию агрессивного реагента и встречную диффузию ионов металла, должен быть эластичным, иметь хорошую адгезию к металлу (или сплаву) и иметь с ним одинаковый коэффициент линейного расширения.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

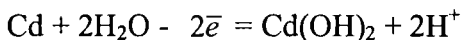
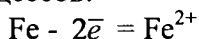
Электрохимическая коррозия состоит из двух процессов: анодного и катодного. При анодном процессе атомы металла становятся ионами и переходят непосредственно в раствор. При катодном процессе остающиеся в металле избыточные электроны присоединяются к какому-либо акцептору или деполяризатору. Этот процесс подобен процессам, протекающим в гальванических элементах, но при электрохимической коррозии отсутствует внешняя цепь; электроны остаются в корродирующем металле; реакция протекает с выделением теплоты (не передается в виде работы).

Электрохимическая коррозия как самопроизвольный процесс протекает, если энергия Гиббса $\Delta G < 0$. При действии электрического тока $\Delta G = -n \cdot F \cdot E$ (n - валентность иона или число электронов, переходящих от окислителя к восстановите-

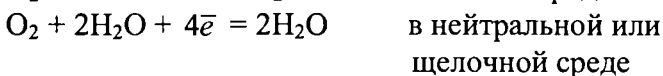
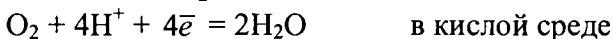
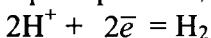
лю); F — число Фарадея, 96500 Кл/моль; E — ЭДС). Электро-
движущая сила (ЭДС) равна разности потенциалов окислителя и
восстановителя. Коррозия возможна при условии, что потенциал
окислителя ($E_{\text{ок}}$) положительнее потенциала восстановителя
($E_{\text{восст}}$) металла:

$$E_{\text{ок}} > E_{\text{Ме}}^{n+}/\text{Ме}$$

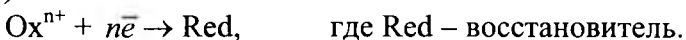
Примеры анодных процессов:



Примеры катодных процессов:



Реакции катодного восстановления O_2 часто бывают лимитирующей стадией коррозии. В водных средах выделение H_2 протекает при более отрицательных потенциалах, чем равновесный потенциал водородного электрода (электродная поляризация). В общем виде катодное восстановление окислителя (Ox):



Окислителями могут служить ионы H^+ , Fe^{3+} , молекулы O_2 , Cl_2 , и др. Скорость восстановления O_2 низка (порядка 10^{-10} А/см²) из-за его малой растворимости в жидкостях. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия металла невозможна. Коррозия металла возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода, если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода. Скорость коррозии металлов может лимитироваться скоростью катодного или анодного процесса. Во втором случае важнейшим фактором является пассивность металла, что резко тормозит коррозию.

Пассивность металла проявляется в заторможенности взаи-

модействия металла со средой, обусловленная действием так называемых пассиваторов — агрессивных реагентов, хемосорбирующихся на поверхности металла и образующих с ним твердофазные химические соединения. Это препятствует растворению металлов, их окислению. Различают оксидную, солевую и другие пассивации металлов. Наиболее важна оксидная пассивация металлов, поскольку самый распространенный пассиватор — кислород.

Оксидный барьер устойчив в сухом негорячем воздухе, но в присутствии воды атомы металла могут образовывать помимо пассивирующих оксидов растворимые катионы. Тогда пассивирование металла либо не наступает, либо нарушается. В этом случае коррозия данного металла протекает тем быстрее, чем выше его электродный потенциал. Для железа потенциал пассивации относительно водородного электрода равен 0,6–0,7 В. У легко пассивирующихся металлов (Al, Ni, Cr, Ti, Mo) критический потенциал пассивации на несколько десятых вольт менее положителен. Потенциал именуется критическим, поскольку при этом значении электродного потенциала молекулы воды, соприкасаясь с металлом, электрохимически распадаются и их кислородные атомы образуют с металлом оксиды.

Пассивации металлов способствует легирование (см. ниже) более легко пассивирующимся химическим элементом, повышение электродного потенциала до критического значения, увеличение концентрации пассиватора вблизи поверхности металла. Пассиваторами в воде могут быть окислители, анионы труднорастворимой соли данного металла. Но сами по себе окислители могут восстанавливаться, чем ускорят процесс коррозии металла.

Возможность коррозии определяет разность потенциалов металла и окислителя. Лимитирующими стадиями являются либо анодное окисление металла, либо катодное восстановление окислителя, что представляют графически в координатах i_k (скорость коррозии) — скорость анодных и катодных реакций

(потенциал). Значение плотности тока коррозии i_k получают как проекцию точки пересечения кривых на ось абсцисс, а значение потенциала корродирующего металла или сплава ласт ордината этой точки.

Максимальную скорость коррозии определяет предельная плотность тока $i_{пр}$ восстановления кислорода:

$$i_{пр} = 4FD_{O_2} c_{O_2} \delta^{-1}$$

где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода;

F – постоянная Фарадея;

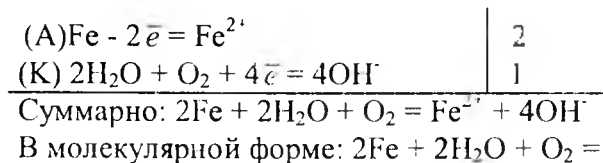
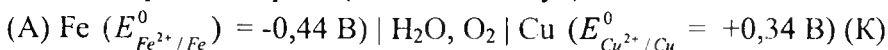
c_{O_2} – концентрация кислорода в растворе;

δ – толщина диффузионного слоя.

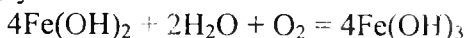
Максимум коррозии в системе атмосферного воздуха наблюдается при температуре 70–80°C, что связывают с увеличением коэффициента диффузии кислорода при дальнейшем уменьшении растворимости газа в воде при повышении температуры.

Пример. Электрохимическая коррозия железа (Fe), содержащего в качестве примеси медь (Cu), протекает следующим образом:

а) нейтральная среда (влажный воздух):



Далее $\text{Fe}(\text{OH})_2$ подвергается воздействию влаги и кислорода воздуха:



Образовавшийся гидроксид железа (III) переходит затем в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или FeOOH (ржавчина),

б) кислая среда:

(A) Fe ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 \text{ В}$) | HCl | Cu ($E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В}$) (K)

(A) $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$

(K) $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

Суммарно: $2Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$

В молекулярной форме: $2Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$

Коррозия наносит большой экономический ущерб, поэтому защита металлов от коррозии имеет очень важное значение. Методы защиты от коррозии весьма разнообразны:

1) Легирование металлов (введение хрома, никеля, титана, меди и т.п.), вызывающее их пассивность.

2) Механическая защита путем нанесения на металл слоя масла, краски, лака, эмали и т.д. Лаки и краски, растворенные в льняном масле, при высыхании образуют плотное покрытие. Пленки, полученные при высыхании красок с растворителем, включающим полимеры, имеют большое количество пор, через которые O_2 , CO_2 и влага воздуха проникают к поверхности металла и разрушают его.

3) Химическая защита – нанесение химическим путем на поверхность изделия различных пленок (оксидные, фосфатные и др.).

4) Электрохимическая защита – покрытие защищаемого металла слоем другого металла. При этом иногда защита осуществляется менее активным металлом (катодное покрытие), а иногда – более активным (анодное покрытие). При нарушении целостности анодного покрытия разрушается покрытие, а металл остается защищенным. При нарушении целостности катодного покрытия разрушается защищаемый металл.

5) Протекторная защита – присоединение протектора (более активного металла, являющегося анодом) к защищаемой металлической конструкции, работающей в воде или почве

(становится катодом). В результате протектор разрушается, а защищаемая конструкция предохраняется от коррозии. Этот метод наиболее часто применяется для защиты трубопроводов.

6) При катодной защите внешним током защищаемую деталь присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока, а к аноду — дополнительный электрод или конструкцию из металлического лома. Материал этой дополнительной конструкции при коррозии окисляется, а защищаемая деталь, являющаяся катодом, не корродирует.

7) Применение ингибиторов, т.е. веществ, замедляющих коррозию. Ингибиторами коррозии являются соединения хрома (VI), некоторые гетерополисоединения на основе молибдена, вольфрама и др.

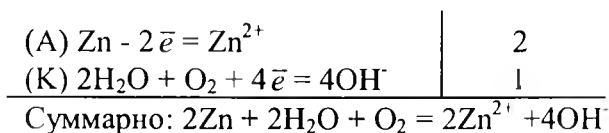
8) Регулирование состава коррозионной среды. При электрохимической защите металла (железо) наиболее часто используются цинковое анодное покрытие (оцинкованное железо) или оловянное катодное покрытие (луженое желе). При нарушении этих покрытий происходят следующие процессы.

Примеры электрохимической защиты

1. Оцинкованное железо (при нарушении анодного покрытия):

а) Нейтральная среда (влажный воздух):

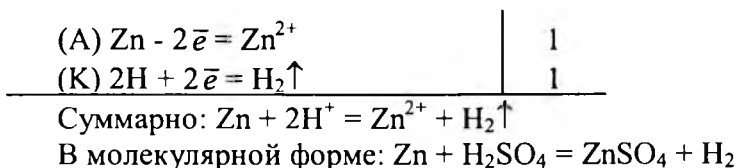
(A) $\text{Zn} (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}) \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 \mid \text{Fe} (E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = +0,44 \text{ В}) \text{ (K)}$



В молекулярной форме: $2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Zn}(\text{OH})_2$

а) Кислая среда:

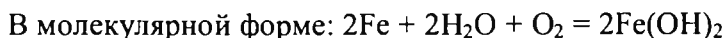
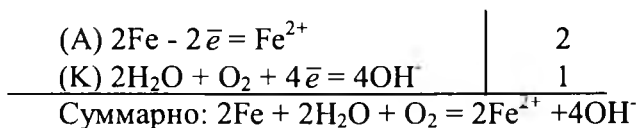
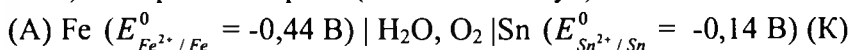
(A) $\text{Zn} (E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Fe} (E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = +0,44 \text{ В}) \text{ (K)}$



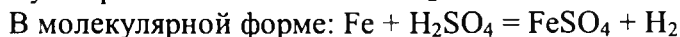
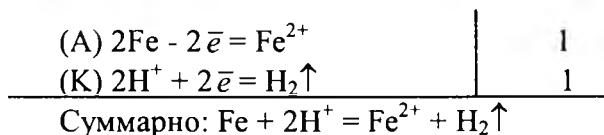
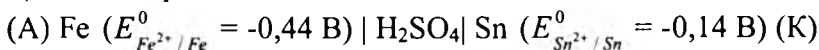
В результате нарушения целостности цинкового покрытия Zn становится анодом, а Fe – катодом. Происходит дальнейшее разрушение цинкового покрытия, а железо не разрушается, на нем происходит выделение водорода или восстановление кислорода.

2. Луженое железо (при нарушении анодного покрытия):

а) Нейтральная среда (влажный воздух):

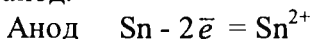


б) Кислая среда:



Известно, что потенциалы металлов зависят от состава растворов электролита. Характер защитного покрытия может меняться в зависимости от pH среды. В кислой среде потенциал водорода становится более отрицательным, чем потенциал оло-

ва, поэтому его восстановление становится невозможным. В этих условиях олово – анод.



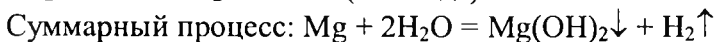
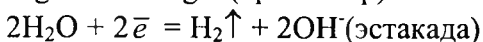
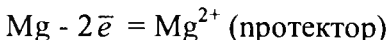
В «белой жести» – луженом железе, используемом при изготовлении консервных банок, в случае нарушения покрытия анодом становится олово. Растворяясь в кислой среде, олово в виде соли попадает в организм человека с консервированными продуктами.

К счастью, неорганические соединения Sn^{2+} не отличаются особой токсичностью.

3. Протекторная защита от коррозии.

От коррозии широко используют протекторную защиту. На нефтяных промыслах (например, «Нефтяные камни» в Каспийском море) используют протекторы, представляющие собой слитки сплава Mg и Al, т.е. металлов, химически более активных, чем железо. Протекторы навешивают на погруженные в морскую воду части стальных эстакад. В результате возникновения разности потенциалов между электродами: железным (эстакада) и магний-алюминиевым (протектор) – растворяется, а железный электрод не расходится, так как на нем концентрируются электроны растворяющегося протектора и за их счет образуется молекулярный водород (ион H^+ из воды «разряжается» на более электроположительном металле).

Схематично:



Образующийся на протекторе гидроксид магния быстро смывается морской водой и не мешает дальнейшему растворению магния (или алюминия). Таким образом, железо не корродирует. Аналогично защищают корпуса кораблей, различные установки, трубопроводы и др.

10. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

В природе встречается 81 стабильный химический элемент. Еще в начале XX в. В.И. Вернадский высказывал мысль о том, что в живом веществе должны находиться все химические элементы, включая рассеянные. Однако это удалось доказать лишь с появлением достаточно чувствительных методов анализа. Одни химические элементы играют определенную, иногда очень важную роль в жизнедеятельности организмов, значение других пока не выяснено.

К биологически важным химическим элементам относятся почти все элементы первых четырех периодов системы элементов Д.И. Менделеева (кроме благородных газов, бериллия, галлия, германия, скандия и титана), а также иод и молибден. Важно отметить, что физиологическое значение элемента далеко не всегда определяется величиной его содержания в организме. Например, кобальт, содержание которого в организмах измеряется миллионными долями процента, играет более важную роль, чем стронций, содержание которого в тысячи раз больше. Это связано с тем, что одни элементы фактически являются примесями, а другие входят в состав жизненно важных соединений (например, ферментов, гормонов или витаминов), которые обеспечивают и регулируют биохимические процессы.

МАКРОЭЛЕМЕНТЫ

Живые организмы почти на 99% состоят из четырех химических элементов: водорода, кислорода, углерода и азота. Водород и кислород входят в состав воды, на которую приходится 60–70% массы клетки. Наряду с углеродом и азотом эти два элемента являются также основными составляющими органических соединений, участвующих в большинстве

процессов жизнедеятельности. Многие биомолекулы содержат также атомы серы и фосфора. Все эти элементы входят в состав любых живых организмов.

К числу макроэлементов (содержание каждого из которых в организме превышает 0,01%) относят также другие важные в биологическом отношении элементы, которые присутствуют в организме, в основном, в виде ионов. Эта группа включает щелочные элементы - натрий и калий, а также магний, кальций и хлор. В организме человека они в сумме составляют примерно 0,5% массы тела.

Углерод. С биологической точки зрения углерод является органогеом № 1. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов.

Диоксид углерода играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. Вместе с тем избыток CO_2 (свыше 10%) вызывает сильный ацидоз – снижение pH крови, паралич дыхательного центра, бурную одышку. Растворение диоксида углерода приводит к образованию угольной кислоты – H_2CO_3 . Буферная система (H_2CO_3 - HCO_3^-) плазмы крови обеспечивает кислотно-основной гомеостаз и поддерживает постоянное значение pH крови порядка 7,4.

Моноксид углерода – CO (угарный газ) является ядовитым газом. За сутки организм человека выделяет 10 мл CO. Моноксид углерода в плазму крови поступает через альвеолярно-капиллярную мембрану, затем диффундирует в эритроциты и обратимо взаимодействует с гемоглобином, образуя карбонилгемоглобин. Последний, в отличие от гемоглобина не способен присоединять кислород. Вследствие этого перенос кислорода от легких к тканям становится невозможным. Предотвратить такое развитие процесса можно повышением парциального давления кислорода в крови, что вызывает ускорение диссоциации карбонилгемоглобина с выделением CO из организма.

Водород. Водород является обязательной частью живых организмов, поскольку входит в состав белков, жиров, углеводов, ферментов, ионофоров и других соединений. Водород входит в состав воды, которая представляет собой основную среду, в которой возникает и развивается жизнь. Кроме того, водород участвует в процессах гидролиза и кислотно-щелочного обмена, вносящих определенный вклад в энергетические процессы, протекающие в живых организмах.

Во многих процессах жизнедеятельности участвуют вещества с водородными связями. Благодаря этим связям происходит "распознавание" ферментами субстратов, копирование молекул ДНК, возникновение вкусовых ощущений, способность мышц сокращаться и т.д.

Кислород. Кислород играет важную роль практически во всех биохимических процессах. Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ — белков, жиров, углеводов. Такие чрезвычайно важные жизненные процессы, как дыхание, окисление аминокислот, жиров, углеводов невозможны без непосредственного участия молекулярного кислорода. Без кислорода могут обходиться только лишь немногие растения, называемые анаэробными.

Проникая в кровь, кислород соединяется с ионом железа Fe^{2+} гемоглобина и образует оксигемоглобин. Оксигемоглобин легко подвергается диссоциации. Поступая с потоком крови в капилляры различных органов, кислород отщепляется от гемоглобина и диффундирует в ткани через стенки капилляров. Для обеспечения достаточной скорости диффузии кислорода необходим избыток кислорода и высокая концентрация его в крови. В состоянии покоя человек вдыхает примерно $0,5 \text{ м}^3$ воздуха в час, но лишь пятая часть вдыхаемого с воздухом кислорода удерживается в организме.

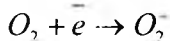
В результате реакции кислорода с различными веществами в тканях образуются диоксид углерода, вода, а также выделяется энергия для нужд организма. Эти же вещества образуются в процессе гниения сложных органических веществ. В результате круговорота этого элемента в природе поддерживается постоянное содержание кислорода в атмосфере. Регенерация молекулярного кислорода совершается в растениях.

Важнейшей физиологической функцией является транспорт и хранение молекулярного кислорода. Эти функции выполняет содержащиеся в крови человека и животных ряд железо- и медьсодержащих ферментов. При этом для транспорта используются гемоглобин (комплекс железа с порфирином) и гемоцианин (комплекс меди с белком), а для хранения миоглобин (Fe) и гелэриритрин (Fe). "Гемовые" переносчики кислорода, ответственные за красный цвет крови человека, поглощают 1 моль кислорода на моль железа (II), в то время как голубой пигмент крови краба-гемоцианин – поглощает 1 моль кислорода на каждые 2 моля иона металла.

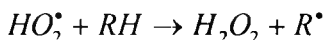
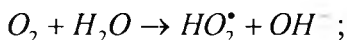
Все эти переносчики имеют активные центры, содержащие переходные металлы для обратимого присоединения кислорода.

Если в простых веществах ионы металлов могут быть легко и необратимо окислены молекулярным кислородом, в гемоглобине железо (II) связывается с кислородом, но не окисляется им. Эффективный перенос кислорода гемоглобином объясняется так называемым "кооперативным эффектом": чем больше кислорода связывается гемоглобином, тем более вероятным становится дальнейшее связывание кислорода и наоборот, чем меньше связывается кислорода, тем легче он будет высвобождаться. В результате связывающая мощность гемоглобина используется полностью и при низких концентрациях кислорода высвобождается весь кислород. Таким образом, гемоглобин оказывается полностью насыщенным в легких и полностью лишенным кислорода в капиллярах.

Уменьшение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства. Клетки, способные захватывать и переваривать посторонние тела, называются фагоцитами. В них кислород восстанавливается до супероксид-иона:



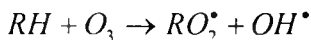
Супероксид-ион - радикал, инициирующий радикально-цепные процессы окисления инородных органических веществ К.Н, захваченных фагоцитами:



Эти процессы замедляются при недостатке кислорода, в результате сопротивляемость организма к инфекции снижается. Кислородная недостаточность известна под названием гипоксия. При гипоксии отмечается заболевание дыхательных путей, сердечнососудистой системы. Для лечения таких заболеваний часто используют вдыхание кислорода.

Важную биологическую роль играет также аллотропическая модификация кислорода – озон O_3 . Озон является очень сильным окислителем, что позволяет его использовать для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды. Вместе с тем следует учитывать токсичность O_3 , обусловленную интенсификацией процессов окисления в организме.

Окислительное воздействие озона на органические вещества связано с образованием радикалов:



Радикалы $RO_2^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$ инициируют радикально-цепные реакции с липидами, белками, ДНК, что приводит к повреждению и гибели клеток. Применение озона для стерилизации воздуха, питьевой воды и воды в плавательных бассейнах основано на уничтожении микроорганизмов,

содержавшихся в воде и воздухе.

Азот. Азот входит в состав большинства биоактивных веществ и играет важную роль в регулировании биопроцессов. В таких биоактивных соединениях как амиды, аминокислоты и амины азот находится в степени окисления (-III). Максимальное координационное число азота равно 4 (sp^3 -гибридизация).

Растения извлекают азот в основном из почвы. Поэтому почва истощается и становится менее плодородной, так как азот является необходимым элементом для роста растений. Вследствие постоянного истощения почвы становится необходимым внесение в почву азотных удобрений.

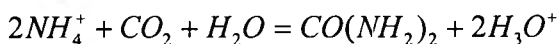
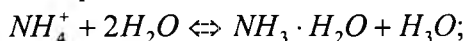
Важным биологическим свойством азота является его относительно высокая растворимость в воде. При резком падении давления падает растворимость азота в крови в соответствии с законом Генри. Такое резкое падение давления наблюдается, например, при быстром подъеме водолазов. В результате уменьшения растворимости азота в крови при таком падении давления, появляются выходящие из крови пузырьки азота, которые закупоривают мелкие сосуды. Это может привести к параличу и смерти. Избыток азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни.

В биосфере происходит круговорот азота по следующей схеме: атмосферный азот N_2 → азотфиксирующие бактерии → NH_3 → нитрифицирующие бактерии → нитраты → растения → аминокислоты → животные → NH_3 .

В организм человека азот поступает в виде аминокислот и белков, которые также содержатся в клетке в качестве запасных веществ. Одним из продуктов метаболизма аминокислот и белков в организме человека является аммиак.

Аммиак при вдыхании оказывает возбуждающее влияние на дыхательный центр. Нашатырный спирт – 10% раствор аммиака – используют для вывода из обморочного состояния. В больших дозах аммиак вызывает удушье.

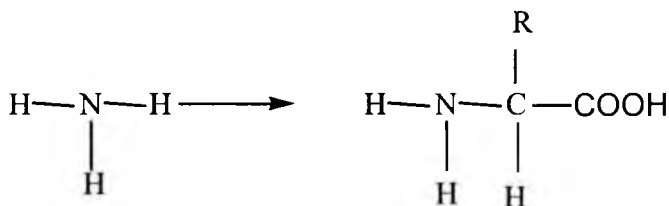
Хлорид аммония NH_4Cl используется в медицинской практике в качестве мочегонного средства. Медицинское действие этого препарата обусловлено гидролизом хлорида аммония в крови по реакциям:



Образовавшийся избыток ионов H_3O^+ нейтрализуется почками с помощью выделения в мочу ионов натрия, с которыми одновременно выделяется соответствующее количество воды.

Хлорид аммония используют также при коррекции алкалоза (защелачивание крови). В данном случае образовавшиеся протоны H_3O^+ при введении NH_4Cl нейтрализуют гидроксил-ионы.

Аминокислоты, являющиеся основными строительными блоками белков — основ жизни, можно представить как производные аммиака, где один из атомов водорода замещен остатком карбоновой кислоты:



Нейтральные молекулы аммиака легко проходят через клеточные мембраны и могут воздействовать на мозг, тогда как, несмотря на избыток ионов аммония в крови, последние не могут проникать через мембраны. При pH 7,4 аммиак в крови почти полностью находится в виде ионов аммония.

Кислородные соединения азота также играют важную биологическую роль. Оксид азота — N_2O , известный в практике как веселящий газ, используется для наркоза.

Нитриты и нитраты – соли азотистой (HNO_2) и азотной (HNO_3) кислот являются весьма важными биологическими веществами. Под воздействием нитритов гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород. Нитриты способствуют окислению аминокрупп нуклеиновых оснований. В результате происходят повреждения в ДНК. В очень незначительных количествах некоторые нитриты ($\text{R-O-N} = \text{O}$) и нитраты (R-O-NO_2) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии.

Организмы животных не способны синтезировать все аминокислоты из более простых предшественников. Поэтому животные должны получать хотя бы часть необходимого им азота в виде аминокислот. Растения могут использовать растворимые нитраты в качестве источника азота. Элементный газообразный азот могут усваивать только лишь немногие организмы.

Сера. Суточная потребность человека в сере около 4–5 г. В костях, нервной ткани, каротине волос содержится сера в ощутимых количествах. Такие известные аминокислоты, как цистин, цистеин, метионин, многие белки, гормоны (инсулин), витамины (B_1) содержат серу.

Для серосодержащих биологически важных соединений характерны гомоцепи из атомов серы. Так, в цистине имеется дисульфидный мостик -S-S- .

Тиоловая группа – SH присутствует в цистеине, белках и ферментах. Донором металльных групп в живых организмах служит S-аденозилметионин Ad-S-CH_3 .

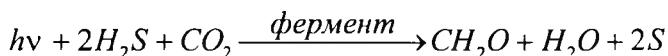
В организме образуются продукты окисления серы – политионовые кислоты с общей формулой $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x=3\div 6$). Они обладают противомикробной и противопаразитарной активностью.

Порошок "серы осажденной" применяют наружно в виде

мазей и присыпок при лечении кожных заболеваний (себореи, псориаза).

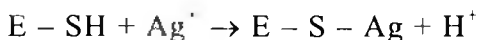
В природе часто встречается сероводород – H_2S . Известны серные минеральные воды, которые содержат H_2S . Это бесцветный газ с неприятным запахом образуется при гниении растительных и животных остатков.

Некоторые бактерии вместо кислорода выделяют элементарную серу – продукт окисления H_2S по схеме:



Токсичность H_2S проявляется в частности в блокировании переноса электронов с цитохромоксидазы на кислород O_2 .

Биологическими аналогами сульфидов являются меркаптаны. Они образуются при взаимодействии серосодержащих ферментов $E-SH$ с ионами металлов, например, такими как Cu^{2+} и Ag^+ . Эти ионы блокируют тиольные группы:



В результате такого блокирования фермент теряет активность.

Диоксид серы SO_2 – газ с удушливым запахом и весьма ядовит. Атмосферная влага с растворенными SO_2 и H_2SO_4 выпадает нередко в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растительности.

В медицинской практике применяют натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в качестве противовоспалительного и десенсибилизирующего средства. Механизм действия этого препарата связан с окислением тиосульфат-иона до сульфит-иона и элементарной серы. Против чесотки тиосульфат натрия применяют вместе с 6%-ным раствором HCl :

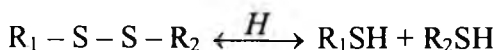


Образовавшиеся в результате этой реакции сера и диоксид

оказывают губительное действие на чесоточных клещей.

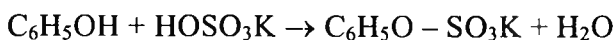
Серосодержащие аминокислоты, как правило, содержат тиоловые

(-SH) группы или дисульфидные связи. В реакциях окисления-восстановления этих аминокислот происходит обратимый переход этих групп:



Такой обратимый переход функциональных групп может защитить организм от радиоактивного поражения, так как под воздействием ионизирующего излучения водородсульфидные группы переходят в малоактивные $RS^\bullet$ радикалы.

Серная кислота выполняет обезвреживающее действие в организме путем взаимодействия с фенолами, крезолами, индолами, ксенобиотиками. В результате образуются безвредные вещества конъюгаты, которые выводятся из организма:



Фосфор. Содержание фосфора в организме человека достигает 0,95%. Фосфор играет исключительно важную роль в обмене веществ и считается органогеном. Он входит в состав белков (0,5 – 0,6 %), нуклеиновых кислот и нуклеотидов. Особенно важно, что в виде фосфата фосфор является необходимым компонентом внутриклеточной АТФ. Фосфор также является основой скелета животных и человека (ортофосфат кальция, гидроксилапатит), зубов (гидроксилапатит, фторапатит).

Одной из основных буферных систем крови является фосфатная буферная система, с помощью которой осуществляются многие реакции биосинтеза с переносом фосфатных групп от высокоэнергетического акцептора к низкоэнергетическому. Такие вещества, как сахара и жирные кислоты, без предварительного фосфорилирования не могут быть использованы в

качестве источников энергии. Поэтому без фосфора живые организмы не могут обходиться.

Белый фосфор очень токсичен, что обусловлено его хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать через мембраны клеток. Для взрослого человека приблизительно 0,1 г фосфора считается смертельной дозой. Красный фосфор вследствие нерастворимости нетоксичен.

Для медицины и биологии наибольший интерес представляют кислородные соединения фосфора. Энергия связи $P-O$ гораздо выше энергии связей $P-H$ и $P-C$, тогда как энергия связи, например $N-O$ значительно ниже энергии связей $N-H$ и $N-C$. Не удивительно поэтому, что фосфор в природе встречается в виде минералов – фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$ и апатитов с общей формулой $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$.

С биологической точки зрения чрезвычайно важную роль играют аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), которые являются производными дифосфорной ($H_4P_2O_7$) и трифосфорной ($H_5P_3O_{10}$) кислот.

Во внутриклеточной жидкости АТФ и АДФ присутствуют в виде комплексов магния: $Mg\ AT\Phi^{2-}$ и $АД\Phi^-$. Наиболее активной формой АТФ в качестве донора фосфорной группы является комплекс $Mg\ AT\Phi^{2-}$.

Аналог аммиака – RN_3 , называемый фосфином, отличается высокой токсичностью.

Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Несмотря на это, человек не испытывает недостатка фосфора, так как фосфор регулярно поступает в организм в составе пищевых продуктов, в которых практически всегда содержится фосфор. Однако его всасывание из пищевых продуктов происходит не всегда и зависит от многих факторов. Так при увеличении содержания кальция уменьшается количество неорганического фосфора в крови (антагонизм). Поэтому всасываемость фосфора зависит от соотношения кальция и фосфора в пище.

Кроме того, наличие в пище жирных кислот, в первую очередь витамина Б, а также величина рН часто определяет уровень всасываемости фосфора.

Кроме фосфат-цементов, применяемых в стоматологии, в медицинской практике широко используется целый ряд других фосфорсодержащих препаратов. Например, фосфорорганические соединения со связью Р — С являются сильными нервнопаралитическими ядами и входят в состав боевых отравляющих веществ.

В сельском хозяйстве соединения фосфора используется в качестве минеральных удобрений.

Натрий и калий. Натрий и калий регулируют процессы обмена веществ в живых организмах. В организме человека внутри клеток содержится большое количество ионов калия (0,12–0,16 моль/л), но относительно мало ионов натрия (0,01 моль/л). Содержание ионов натрия значительно выше во внеклеточной жидкости (около 0,12 моль/л), поэтому ионы калия контролируют внутриклеточную активность, а ионы натрия — межклеточную. Эти ионы не могут заменить друг друга.

Существование натрий-калиевого градиента с внутренней и внешней стороны клеточной мембраны приводит к возникновению разности потенциалов на противоположных сторонах мембраны. Нервные волокна способны передавать импульсы, а мышцы — сокращаться именно благодаря существованию внутреннего отрицательного заряда по отношению к внешней поверхности мембраны. Таким образом, ионы натрия и калия осуществляют физиологический контроль и пусковые механизмы. Они способствуют передаче нервного импульса. Психика человека зависит от баланса ионов натрия и калия в организме. Концентрацию ионов натрия и калия, задерживаемых и выделяемых через почки, контролируют некоторые гормоны. Так, минералокортикостероиды способствуют увеличению выброса ионов калия и уменьшению выброса ионов натрия.

Ионы калия входят в состав ферментов, катализирующих транспорт ионов через биомембраны, окислительно-восстановительные и гидролитические процессы. Они также служат для поддержания структуры клеточных стенок и контролируют их состояние. Ион натрия активирует несколько ферментов, которые калий не может активировать, так же как ион натрия не может действовать на калийзависимые ферменты. Когда эти ионы попадают внутрь клетки, они связываются подходящими лигандами в соответствии с их химической активностью. Роль таких лигандов выполняют макроциклические соединения, модельными аналогами которых являются краун-эфиры. Некоторые антибиотики (подобные валиномицину) транспортируют ионы калия в митохондрии.

Установлено, что для работы $(\text{Na}^+ - \text{K}^+)\text{-АТФ-азы}$ (аденозинтрифосфатазы)—мембранного фермента, катализирующего гидролиз АТФ, требуются одновременно ионы натрия и калия. Транспортная АТФ-аза связывает и высвобождает ионы натрия и калия на определенных стадиях ферментативной реакции, поскольку сродство активных центров фермента к ионам натрия и калия изменяется по мере протекания реакции. Конформационные изменения фермента при этом приводят к тому, что катионы натрия и калия принимаются по одну сторону от мембраны, а высвобождаются по другую. Таким образом, одновременно с гидролизом АТФ происходит и селективное перемещение катионов щелочных элементов (работа так называемого Na-K-насоса).

Кальций. Использование кальция в качестве строительного материала костей и зубов связано с тем, что ионы кальция не используются в клетке. Гормон кальцитонин и паратироидные гормоны контролируют концентрацию кальция. Их совместное действие сохраняет и поддерживает структуру костей.

Предполагается, что ионы кальция, связываясь с мембраной нерва, влияют на ее проницаемость для других катионов.

Очевидно, он замещает ионы магния и тем самым активирует некоторые ферменты. Поступление ионов кальция может быть сопряжено с внесением фосфата, который поэтому называли переносчиком кальция; этому широко распространенному процессу дано название "симпорт". Бывает и наоборот: поступление одного катиона в клетку может быть сопряжено с выделением другого – так называемого "антипорта".

Установлено, что саркоплазматический ретикулум (СР) является регулятором ионов кальция в различных типах мышц. Ионы кальция накапливаются в кальцийсвязывающих белках, например в кальсеквестрине. Последний связывает примерно 43 иона Ca^{2+} на моль белка. Мышечное сокращение связано с освобождением ионов кальция из СР и его связыванием на активных центрах мышечных волокон. В саркоплазме концентрация ионов кальция за несколько миллисекунд повышается в 100 раз! Вынужденное истечение ионов Ca^{2+} из СР происходит очень быстро. Непосредственно после освобождения Ca^{2+} СР начинает накачивать их обратно с помощью ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) – АТФ-азы. Сокращение мышц возникает в результате появления нервного импульса в двигательном нерве, оканчивающемся в мышечном волокне, что вызывает высвобождение ионов кальция из его запасов. В позвоночных мышцах скелета ионы кальция взаимодействуют с тропонином, в других случаях Ca^{2+} взаимодействуют с парвальбумином.

Механизм свертывания крови представляет собой каскадный процесс, многие этапы которого зависят от присутствия ионов кальция, которые активируют соответствующие ферменты.

Характерной особенностью роста костей зубов, раковин и других экстрацеллюлярных структур является накопление кальция. С другой стороны, накопление кальция в нетипичных участках приводит к образованию камней, остеоартриту, катарактам и артериальным нарушениям. В организме существует сложная система хранения и высвобождения

кальция, в которых участвуют паратироидный гормон, витамин D, кальцитонин, кальсеквестран и остеокальцин.

Магний. Ионы магния входят в состав ферментов, катализирующих реакции переноса групп, окислительно-восстановительные или гидролитические процессы. Известно огромное значение хлорофилла в биологии, который представляет собой комплексное соединение магния с тетрамакроциклическим лигандом.

Концентрация ионов магния внутри клетки выше, чем снаружи, тогда как содержание ионов кальция гораздо выше на поверхности клетки. Нерв кальмаров вне клетки содержит ионов магния и кальция в концентрациях 55 и 10 $\text{ммоль} \cdot \text{кг}^{-1}$, соответственно, тогда как внутри клетки соотношение другое 7 (Mg) и $5 \cdot 10^{-4}$ (Ca). В эритроците человека концентрация ионов магния и кальция составляет $2,5$ и $0,1$ $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно. Концентрация ионов кальция внутри и снаружи клетки составляет в среднем 10^{-6} и 10^{-3} моль/л соответственно. Поэтому ионы кальция активируют внеклеточные ферменты, а ионы магния – внутриклеточные. Так как в нормальных условиях клетка стремится к выведению ионов кальция, становится понятным, почему внезапное введение в клетку Ca^{2+} приводит к шоку. Содержащиеся в клетке Mg^{2+} играют большую роль в стабилизации РНК и РНК/ДНК.

Хлор. Массовая доля хлора в организме составляет $0,15\%$. Совместно с ионами натрия и калия хлор принимает участие в регуляции водно-солевого обмена и создании определенного осмотического давления. Суточная потребность хлорида натрия составляет $5-10$ г.

Ионы хлора регулируют осмотическое равновесие, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, активируют ферменты.

Соляная кислота уничтожает болезнетворные бактерии холеры, тифа и некоторых других инфекционных заболеваний. Однако избыток воды в желудке может привести к

разбавлению соляной кислоты и эффективность ее антибактериального действия значительно падает. При понижении концентрации соляной кислоты в желудке повышается рН и нарушается нормальное пищеварение. В медицинской практике разбавленный раствор соляной кислоты часто используют при пониженной кислотности желудочного сока.

Хлорид-ионы не проявляют токсическое действие и, кроме того, они являются жизненно необходимыми. Элементарный же хлор относится к высокотоксичным газам. Предельно допустимая концентрация хлора в воздухе составляет 0,001 мг/л. Во время первой мировой войны этот токсичный газ был применен в качестве отравляющего вещества.

Очень сильным окислителем является хлорноватистая кислота HClO , при распаде которой выделенный кислород обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы. Бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды объясняется образованием HClO . Кроме того, HClO разрушает (денатурирует) белки, что приводит к гибели микроорганизмов. Поэтому хлорирование применяется с целью обеззараживания воды. Следовательно, бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием монооксида, так и с хлорирующим действием хлорноватистой кислоты.

В качестве дезинфицирующего, отбеливающего и дегазирующего средства применяется также хлорная известь- CaOCl_2 .

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

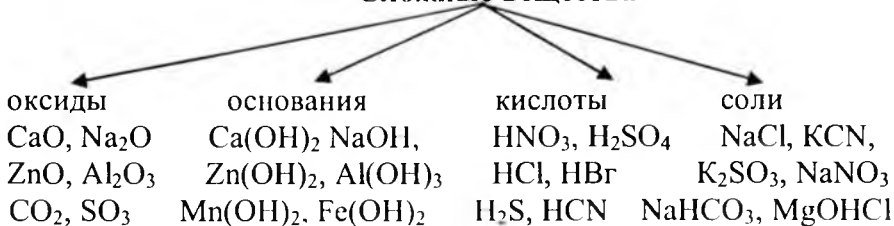
Все неорганические вещества можно разделить на две основные группы: простые и сложные.

Простые вещества состоят из молекул и атомов одного и того же элемента. Это - металлы- железо, алюминий, хром и др.; неметаллы- газы: кислород (O_2), водород (H_2), хлор (Cl_2) и др.; твёрдые вещества: сера (S), фосфор (P), кремний (Si) и др. Простых веществ известно около 500.

Молекулы сложных веществ состоят из атомов различных элементов. Например, молекулы оксидов состоят из атомов двух элементов: металла (или неметалла) и кислорода (Al_2O_3 , CO_2); кислот- атомов водорода и двух других элементов (H_2CrO_4 , H_2SO_4) и т.д. Сложных веществ природных и синтетических зарегистрировано в 1998 году 18 млн.

Сложные вещества составляют, в основном, четыре группы. Это: оксиды, основания, кислоты и соли.

Сложные вещества



1. Оксиды.

Оксиды составляют две группы :

Солеобразующие - Na_2O , Fe_2O_3 , CaO

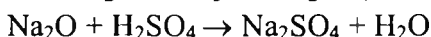
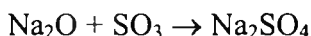


Солеобразующие оксиды - подразделяются на три подгруппы:
основные Na_2O , K_2O , CaO , MnO , CrO , FeO
кислотные CO_2 , SiO_2 , SO_2 , SO_3 , P_2O_3 , CrO_3 , Mn_2O_7
амфотерные BeO , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , PbO , SnO

Основные оксиды - это всегда оксиды металлов, причём в случае переходных металлов (d- элементов)- оксиды низшей валентности (Mn^{+2}O , Cr^{+2}O , Cu^{+2}O , Fe^{+2}O)

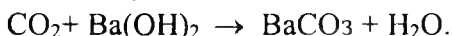
Основным оксидам соответствуют основания, например: MnO - $\text{Mn}(\text{OH})_2$, CrO - $\text{Cr}(\text{OH})_2$, Na_2O - NaOH и т.д.

Основные оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей:



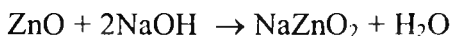
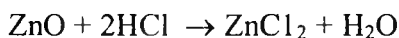
Кислотные оксиды (ангидриды кислот)- это оксиды неметаллов и переходных металлов высшей степени окисления (Cr^{+6}O_3 , Mn^{+6}O_3 , $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$).

Кислотные оксиды реагируют с основными оксидами и основаниями (щелочами):

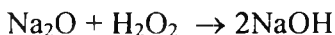
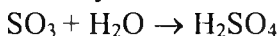


Амфотерные оксиды- это оксиды металлов, а в случае переходных- промежуточной (средней) валентности (Mn^{+4}O_2 , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$)

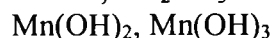
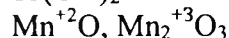
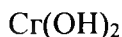
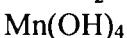
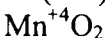
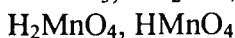
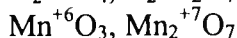
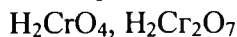
Они реагируют как с кислотами так и со щелочами:



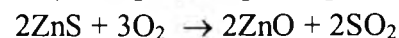
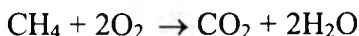
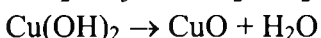
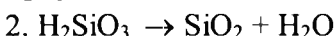
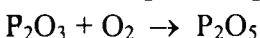
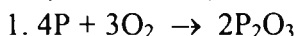
Кислотные оксиды (кроме SiO_2) и основные - оксиды щелочных и щелочноземельных металлов- взаимодействуют с водой с образованием соответствующих кислот и щелочей:



Характер поведения оксидов в зависимости от валентности наглядно демонстрируют оксиды хрома и марганца:

Основныеамфотерныекислотные

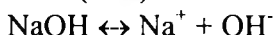
Оксиды в основном получают окислением (горением) простых и сложных веществ, а также разложением некоторых кислот, оснований, солей:



2. Основания

Молекулы оснований состоят из металлов и гидроксильных групп (-OH).

Основаниями, с позиции теории электролитической диссоциации, являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов (OH^-).

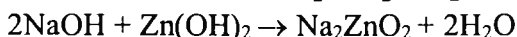
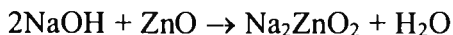
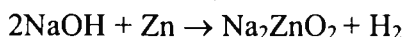


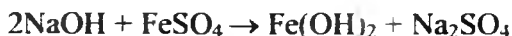
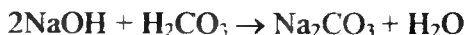
Основания разделяются на растворимые - щелочи и нерастворимые. К растворимым относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Нерастворимые - все остальные.

Основания: растворимые (щелочи): NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KOH
 нерастворимые: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$

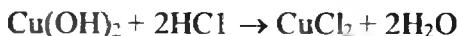
Кислотность основания определяется числом гидроксо-групп, замещающиеся в реакциях на кислотные остатки.

Растворимые основания - сильные реагенты. Они взаимодействуют со всеми классами веществ:





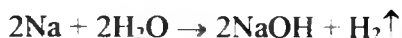
Нерастворимые основания (слабые) реагируют только с сильными кислотами:



Амфотерные основания, относящиеся к нерастворимым, проявляют двойственные свойства: они реагируют как с кислотами так и со щелочами:



Основания получают прямым и косвенным путём. Прямой путь- взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов с водой:



Косвенным путём получают нерастворимые основания действием щелочей на соли:



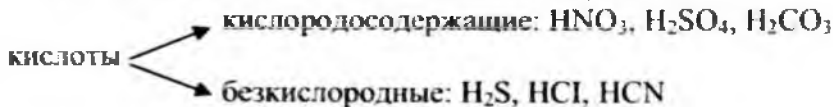
3. Кислоты

Молекулы кислот состоят из атомов водорода и кислотных остатков.

Кислотами с позиции электролитической диссоциации называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода.



Кислоты можно классифицировать по разному:

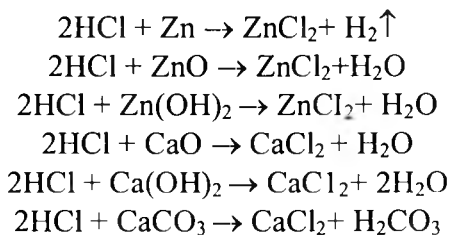


кислоты → сильные: HCl , HBr , H_2SO_4 , NO_3
 → средней силы: H_3PO_4 , H_2SO_3
 → слабые: H_2S , H_2CO_3 , HCN , H_2SiO_3

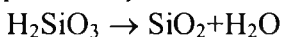
кислоты → одноосновные: HCl , HBr , HCN , HClO_3
 → многоосновные: H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3

Основность кислот определяется числом атомов водорода, способных замещаться на металл.

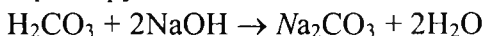
Сильные кислоты - сильные реагенты, они взаимодействуют с металлами и оксидами (основными и амфотерными), основаниями и с солями:



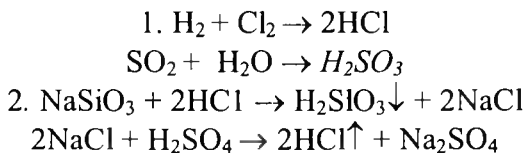
При нагревании кислородосодержащие кислоты разлагаются:



Слабые кислоты реагируют только с сильными основаниями:



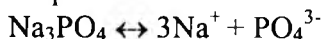
Кислоты получают прямым синтезом и косвенным путём:



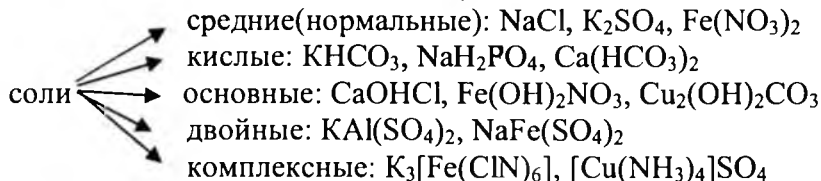
4. Соли.

К солям относятся вещества, молекулы которых состоят из атомов металлов и кислотных остатков. Растворимые соли

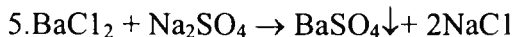
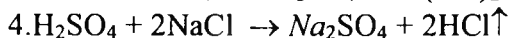
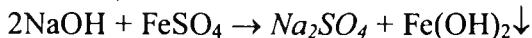
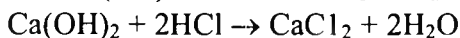
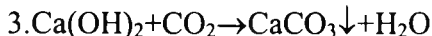
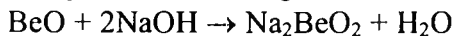
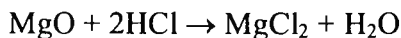
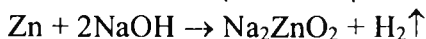
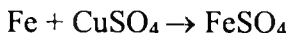
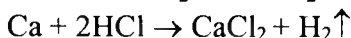
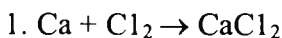
диссоциируют в растворах на положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков:



Соли подразделяются на следующие виды:



Соли можно рассматривать как продукт замещения водорода в кислоте или OH -группы в основании. При полном замещении образуются средние соли. При неполном- кислые или основные. Ясно, что кислые соли образуют только двух- и более основные кислоты, а основные- двух- и более кислотные основания. Соли можно получить различными методами:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт №1. Получение и свойства оксидов.

А) Взять шпателем кусочек магния и поместить его в пламя горелки или спиртовки. Полученный оксид магния опустить в горячую воду (в пробирке или чашке) и проверить фенолфталеином реакцию среды.

Б) Взять шпателем кусочек мела и обжечь его в пламени I горелки. Получившийся оксид кальция опустить в пробирку с водой (1-2 мл) и проверить фенолфталеином реакцию среды. Раствор сохранить.

Г) Из аппарата Киппа получить оксид углерода (IV), пропустить его через пробирку с водой и проверить индикатором метилоранжем реакцию среды. Составить уравнения реакций.

Опыт №2. Получение и свойства кислот.

А) В пробирку с силикатом натрия (или кальция) добавить по каплям раствор соляной кислоты до образования осадка кремниевой кислоты. Проверить взаимодействия её со щелочью.

Б) В пробирку с газоотводной трубкой насыпать немного хлорида натрия и добавить по каплям раствор серной кислоты (тяга!). Конiec газоотводной трубки опустить в пробирку. Спустя некоторое время, когда пробирка заполнится хлороводородом, влить в неё немного воды, закрыть пробкой и взболтать до растворения HCl. Реакцию среды проверить индикатором. В пробирку опустить кусочек мела. Что наблюдается? Составить уравнения реакций.

Опыт №3. Получение и свойства оснований.

А) В пробирку от опыта 1Б с раствором гидроксида кальция 1 пропустить из аппарата Киппа углекислый газ до помутнения раствора вследствие образования карбоната кальция.

Б) В три пробирки с растворами солей меди (II), марганца(II) и железа(II) добавить по каплям раствор щелочи до выпадения осадков нерастворимых оснований $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Пробирку с гидроксидом меди нагреть до кипения. Что наблюдается? Какого цвета оксид меди(II)?

В две другие пробирки с осадками добавить немного серной кислоты до растворения осадков. Составить уравнения реакций.

Опыт № 4. Получение и свойства солей.

А) Взаимодействие металлов с кислотами. В три пробирки с кусочками Mg, Sn, Al добавить по 1 мл раствора серной кислоты (или соляной). Какой газ выделяется и какие соли образуются?

Б) Взаимодействие оксидов с кислотами. В три пробирки с оксидами Al_2O_3 , MgO, CuO добавить понемногу раствор соляной кислоты до растворения оксидов. Отметить цвет образующихся солей.

В) Взаимодействие металлов с раствором солей. В две пробирки с растворами сульфата меди (II) и нитрата ртути(II) опустить кусочки металлов: в первую - железа; во вторую - меди (можно монету). Что наблюдается через 10-15 мин.? Отметить цвет растворов и металлов. Составить уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА АЛЮМИНИЯ ПО ВОДОРОДУ.

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалент вещества является одним из основных понятий химии, которые рассматриваются в теме № 1. Поэтому прежде чем приступить к работе следует изучить эту тему, разобрав все шесть законов и следствия из них, чтобы уметь проводить соответствующие расчёты и осмысливать результаты экспериментов.

Эквиваленты веществ можно определять теоретически по формулам:

$\text{Э}_{\text{простого вещества}} = A/B$; $\text{Э}_{\text{кислоты}} = M/\text{основ.}$; $\text{Э}_{\text{основания}} = M/\text{кисл.}$

$\text{Э}_{\text{оксида, соли}} = M/n_{\text{Me}} \cdot V_{\text{Me}}$

Например:

$\text{Э}_{\text{кислоты}} \text{H}_2\text{SO}_4 = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты}; \text{H}_2\text{SO}_4/2$

$\text{Э}_{\text{основания}} \text{CaOH}_2 = M_{\text{основ.}} / \text{кислотность основания}; \text{M}_{\text{Ca}}(\text{OH})_2/2$

$\text{Э}_{\text{оксида соли}} \text{Na}_2\text{SO}_4 = M_{\text{соли}} / \text{число атомов Me} \cdot \text{валентность}$

где V - валентность, n_{Me} - число атомов металла, M - молярная масса соединения.

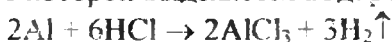
Масса вещества в граммах, численно равная его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом.

Эквивалентным объемом называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества. Значение эквивалентного объема вещества, находящегося в газообразном состоянии можно найти, зная, что в молярном объеме любого газа, состоящего из одноатомных молекул - 2 моля атомов.

Так, эквивалентный объем водорода при н.у. равен 11,2 л, кислорода - 5,6 л.

Эквивалент вещества можно определить экспериментально, применяя закон эквивалентов.

В опыте проводится реакция между алюминием и соляной кислотой, в результате которой выделяется водород:



Объем водорода измеряется. Зная массы алюминия, и водорода (объемы) можно рассчитать эквивалент алюминия по формуле:

$$M(\text{Al})/m(\text{H}_2) = \text{Э}(\text{Al})/\text{Э}(\text{H}_2) \text{ или } m(\text{Al})/V(\text{H}_2) = \text{Э}(\text{Al}) / V_{\text{Э}}(\text{H}_2)$$

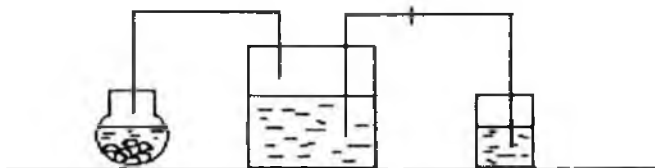
тогда:

$$\text{Э}(\text{Al}) = m(\text{Al}) \cdot V_{\text{Э}}(\text{H}_2) / V(\text{H}_2),$$

но предварительно, объем водорода надо привести к нормальным условиям:

$$m(\text{Al}) = 0,2 \text{ г}; V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2 \text{ л.}$$

$$\text{Тогда: } \text{Э}(\text{Al}) = 0,2 \cdot 11,2 / V_{\text{Э}}(\text{H}_2)$$

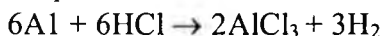


Установка состоит из трёх частей: реактора, двугорловой склянки Вульфа и приёмника. Отверстия двугорловой склянки закрываются пробками, через которые проходят стеклянные трубки: одна короткая, заканчивающаяся сразу под пробкой; другая - длинная, доходящая почти до дна склянки. Короткая стеклянная трубка соединяется с реактором, длинная соединяется с трубкой, опущенной в приёмник.

Взвесьте на технохимических весах 0.2 г стружек алюминия. Наполните водой склянку Вульфа и трубку, идущую в приёмник, после чего закройте зажим. В приёмник налейте 100 мл воды. Проверьте герметичность установки.

Налейте в реактор 15 мл 10% раствора соляной кислоты. Взвешенный металл бросьте в реактор и тотчас закройте трубку и откройте зажим.

В реакторе протекает реакция:



Водород, выделяющийся при взаимодействии металла с кислотой, вытесняет воду из склянки Вульфа в приёмник. По окончании реакции дайте прибору остыть в течении 5-10 мин.

Уровняйте уровни воды в приёмнике и склянке Вульфа и закройте зажим. Измерьте мензуркой объём воды в приёмнике. Этот объём равен объёму водорода, выделившегося при взаимодействии металла с кислотой.

Приведите объём выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле:

$$V^\circ(\text{H}_2) = (P - p) T_0 V / P_0 T$$

где P - барометрическое давление, мм. рт. ст.,
 p - давление водяного пара при температуре опыта, мм.
рт. ст.

$T_0 = 273^\circ\text{K}$, $T = T_0 + t$, t - комнатная температура.

Погрешность определите по формуле :

$$\Pi = (\varepsilon_{\text{теор}} - \varepsilon_{\text{эксп}} / \varepsilon_{\text{теор}}) \cdot 100\%; \quad \varepsilon_{\text{теор}} = A/B = 27/3 = 9$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС.

1. Определение относительной атомной массы металла по его удельной теплоёмкости.

Атомная масса большинства элементарных веществ в твёрдом состоянии приблизительно может быть определена по удельной теплоёмкости на основании закона Дюлонга-Пти, который гласит:

атомная теплоёмкость равна произведению удельной теплоёмкости простого вещества в твёрдом состоянии на атомную массу соответствующего элемента, и есть величина постоянная, приблизительно равная 26,7 Дж/моль · К

$$c \cdot A = 26,7 \text{ [Дж/моль} \cdot \text{К]}$$

Определив экспериментально удельную теплоёмкость - можно рассчитать приближённое значение мольной массы, а значит, и приближённое значение атомной массы элемента. Точную массу можно определить, используя формулу:

$$A = \varepsilon \cdot V$$

Опыт № 1

Работа проводится в калориметре, состоящем из двух жестяных стаканов: внутреннего и внешнего, отделённых друг от друга теплоизоляцией по дну и по стенкам. Через деревянную крышку, закрывающую внешний стакан, вставлены термометр и мешалка.

Взвесьте металлическую болванку (m) с точностью до 0.01 г и погрузите её на 10 мин в кипящую воду, при этом ушко продетой в болванку проволоки должно выступать из воды. Взвесьте внутренний стакан калориметра с мешалкой (m_1) и влейте в него 450 мл воды ($V_{\text{в}}=m_{\text{в}}$). Измерьте начальную температуру воды (t_1).

Вытащите металлическую болванку из кипящей воды, продев палочку в ушко проволоки, и быстро внесите её в калориметр, укрепляя в висячем положении. Закройте прибор крышкой, непрерывно перемешивая воду, следите за изменением температуры, пока она не достигнет максимума (t_2) и не начнёт уменьшаться.

Составьте уравнение теплового баланса калориметра:

$$q = q_1 + q_2$$

q - тепло, теряемое металлом;

q_1 - тепло, приобретаемое внутренним стаканом калориметра,

q_2 - тепло, приобретаемое водой внутреннего стакана калориметра.

Металл массой нагревается до температуры кипения воды 100 °С, помещённый в воду температурой (t_1) охлаждается до температуры (t_2), нагревая до этой температуры воду. Массу воды ($m_{\text{в}}$) в граммах можно принять численно равной объёму воды в мл.:

$$q_1 = m_1 c_1 (t_1 - t_2)$$

$$q_2 = m_2 c_2 (t_2 - t_1)$$

$$q = mc(100 - t_2)$$

где: m , m_1 , m_2 - массы металла, жести и воды соответственно; c , c_1 , c_2 - удельные теплоёмкости металла, жести и воды соответственно.

Уравнение теплового баланса примет вид:

$$mc(100 - t_2) = m_1 c_1 (t_2 - t_1) + m_2 c_2 (t_2 - t_1)$$

$$c_{\text{воды}} = 4.18 \text{ Дж/г-град.}$$

$$C_{\text{жести}} = 0.45 \text{ Дж/г-град.}$$

Удельная теплоемкость металла равна:

$$C = m_1 c_1 (t_2 - t_1) + m_2 c_2 (t_2 - t_1) / m(100 - t_2)$$

По найденной удельной теплоёмкости найдите приближённую атомную массу:

$$A \approx 26.7/C$$

Исходя из приближённой атомной массы и эквивалента определите валентность металла

$$V=A/\mathcal{E}$$

Вычислите значение атомной массы по формуле: $A=V\mathcal{E}$. и найдите погрешность по уже известной формуле.

2.Определение относительной молекулярной массы по относительной плотности.

По закону Авогадро в одинаковых объёмах любых газов при одних и тех же условиях содержится равное число молекул. Если имеются два газа одинакового объёма, то массы их будут относиться друг к другу как молекулярные массы:

$$M_1/m_2=nM_1/nM_2=M_1/M_2$$

Отношение m_1/m_2 называется плотностью первого газа по второму или относительной плотностью:

$$D_{\text{отн.}}=m_1/m_2=M_1/M_2$$

Если один из газов (m_2) водород или воздух, то:

$$M_1=2D_{H_2} \text{ или } M_1=29D_{\text{возд.}}$$

В данной работе будет определяться молекулярная масса углекислого газа CO_2 по воздуху:

$$M_{CO_2}=29D$$

Опыт № 2

Установка состоит из аппарата Киппа, в котором получают CO_2 действием кислоты на мел или мрамор, двух последовательно соединённых склянок Тищенко с водой и приёмника для сбора CO_2 .

3.Определение относительной молекулярной массы диоксида углерода.

Чистую сухую колбу закройте резиновой пробкой и отмерьте уровень парафиновым карандашом. Колбу с пробкой взвесьте с точностью до 0.01 г. Массу колбы запишите. Заполните колбу двуокисью углерода и взвесьте колбу с CO_2 .

Заполните колбу водой и определите объём воды, равный объёму воздуха в колбе.

$$V_{H_2O} = V_{возд} = V_{CO_2}$$

Данные эксперимента:

1. масса колбы (с пробкой) с воздухом – m_1 (г)
2. масса колбы (с пробкой) с CO_2 – m_2 (г)
3. объём колбы – V (мл)
4. температура – t ($^{\circ}C$)
5. давление – P (кПа)

Приведите объём воздуха к нормальным условиям по формуле:

$$V_{возд}^0 = V_{возд} P_{t0} / P_0 T$$

Зная, что величина абсолютной плотности воздуха, т.е. масса одного литра воздуха равна 1.293 г, составим пропорцию и определим массу воздуха:

$$1\text{ л} - 1,293\text{ г}$$

$$V_{возд} - x; \quad x = m_{возд}.$$

Массу пустой колбы находят, вычитая из массы колбы с воздухом массу воздуха (m). Массу двуокиси углерода в объёме колбы определяют вычитанием из массы колбы с CO_2 (m_2) массу пустой колбы (m).

Подставив найденные значения в формулу :

$$M_{CO_2} = M_{возд} D \text{ или } M_{CO_2} = 29 m_{CO_2} / m_{возд}.$$

определим экспериментальное значение молярной массы двуокиси углерода.

Вычислите погрешность по формуле:

$$\Pi = (M_{теор} - M_{экспер} / M_{теор}) 100\%.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА.

Химическая формула выражает качественный и количественный состав молекулы химического соединения. Она может

быть установлена методами синтеза или анализа. Первый метод заключается в получении сложного вещества соединением простых веществ. При этом точно учитывается масса вступивших в реакцию веществ и масса полученного соединения. По второму методу разлагают определённое количество исследуемого вещества на более простые соединения, весовой состав которых известен, или на простые вещества и точно взвешивают их. Разделив весовые количества элементов, входящих в состав взятого вещества, вычисляют его процентный состав и находят простейшую формулу соединения. Чтобы установить истинную (молекулярную) формулу соединения, необходимо определить его молекулярный вес.

Пример 1. При соединении 1,35 г алюминия с хлором получилось 6,67 г хлористого алюминия. Каков процентный состав полученного соединения и какова его простейшая формула?

Решение. Вычисляют процентное содержание алюминия и хлора в хлористом алюминии. Разделив найденные числа на соответствующие атомные веса, получают числа, выражающие относительное содержание (атомные факторы) каждого элемента в соединении. Вычисленные атомные факторы делят на наименьший из них и находят таким путём атомные множители, показывающие число атомов каждого элемента в простейшей формуле соединения.

Результаты вычислений:

Элементы	Процентное Содержание	Атомный вес	Атомный фактор	Атомный множитель
Al	20,24	27	0,75	1
Cl	79,76	35,5	2,27	3

Пример 2. При разложении 14,26 г вещества получилось 8,06 г MgO, 1,8г H₂O и 4,4 г CO₂. Какова формула соединения?

Решение. Вычисляют процентное содержание каждого полученного соединения в исходном веществе:

MgO	$\left \begin{array}{c} 14,26 - 8,06 \\ 100 - x \end{array} \right $	$x = \frac{8,06 \cdot 100}{14,26} = 56,52\%$
H ₂ O	$\left \begin{array}{c} 14,26 - 1,8 \\ 100 - y \end{array} \right $	$y = \frac{1,8 \cdot 100}{14,26} = 12,62\%$
CO ₂	$\left \begin{array}{c} 14,26 - 4,4 \\ 100 - z \end{array} \right $	$z = \frac{4,4 \cdot 100}{14,26} = 30,86\%$

Выражают количественный состав вещества отношением:
 $40,32x : 18y : 44z = 56,52 : 12,62 : 30,86$,
 где 40,32; 18; 44 - молекулярные веса MgO, H₂O, CO₂ соответственно.

Преобразуя составленное уравнение, получают:

$$x : y : z := \frac{56,52}{40,32} : \frac{12,62}{18} : \frac{30,86}{44} = 1,4 : 0,7 : 0,7$$

или в целых числах (после деления на 0,7): $x : y : z = 2 : 1 : 1$. Таким образом, формула вещества (MgOH)₂CO₃.

Упражнения.

1. Выведите формулу соединения, содержащего 40% Ca, 12% C, 48% O.

2. Соединение содержит 32,43% Na, 22,55% и 45,02% O. Составьте формулу вещества.

3. Выведите формулу соединения, в котором Mg, S и O находятся в весовых отношениях 3: 4: 6.

4. При разложении 25,2 г вещества образовалось 15,2 г окиси хрома, 2,8 г азота и 7,2 г воды. Установите формулу вещества.

5. Найдите истинную формулу соединения, содержащего 40% С, 6,67% Н и 53,33% С. Молекулярный вес соединения 60.

Опыт. Определение процентного состава сульфида меди (тяга!)

Взвешивают точно на теххимических весах предварительно прокаленный и охлаждённый в эксикаторе тигель вместе с крышкой. Кладут в него 2-2,5 г измельчённой серы. Тигель вставляют в фарфоровый треугольник, положенный на кольцо штатива в вытяжном шкафу. Осторожно нагревают. Когда вся сера расплавится, крышку поднимают тигельными щипцами и, бросив внутрь точно отвешенную медную фольгу (около 1 г), вновь закрывают тигель. Нагревают до прекращения горения серы.

По окончании реакции тиглю дают охладиться в эксикаторе. Снова взвешивают. Записав полученную массу, тигель закрывают, нагревают 5-10 мин, ставят в эксикатор для охлаждения и снова взвешивают. Разность между обоими взвешиваниями не должна превышать 0,01 г. В противном случае тигель с веществом прокаливают дополнительно.

Определив массу полученного сульфида меди и зная массу взятой для реакции меди, находят, сколько серы вступило в соединение, и вычисляют процентный состав соединения.

Результаты взвешиваний и вычислений:

Масса тигля с сульфидом меди, г

Масса тигля, г

Масса полученного соединения, г... ..

Масса меди, г

Масса серы, вошедшей в соединение с медью, г

Содержание меди, %

Содержание серы, %.....

На основании полученных данных вычисляют процентный состав и устанавливают формулу сульфида меди (II).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

К комплексным соединениям относятся вещества, содержащие сложную частицу, называемую комплексным ионом.

Основоположителем теории комплексных (координационных) соединений является швейцарский химик Альфред Вернер (в 1893 году опубликовавший свою работу по координационной теории).

В работе предлагается провести серию опытов по получению комплексных соединений меди, серебра, железа и кобальта. Кроме того, изучить свойства комплексных соединений, в частности устойчивость, диссоциацию и др.

После каждого опыта следует составить уравнения соответствующих реакций, а в конце работы сделать вывод, обобщив эксперименты, о методах получения комплексных соединений к их общим свойствам.

Кроме того, рекомендуется составить молекулярные уравнения реакций на основании ионных схем, представленных в лекции по этой теме.

Опыт № 1. Образование аммиакатов меди.

Налейте в пробирку 2-3 капли раствора CuSO_4 и подействуйте на него раствором KOH или NaOH . Составьте уравнение реакции и отметьте цвет осадка.

По каплям добавляйте в пробирку концентрированный раствор аммиака. Наблюдайте за растворением осадка и изменением окраски раствора вследствие образования ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Составьте уравнение реакции.

Опыт № 2. Образование аммиакатов серебра.

Налейте в пробирку раствор AgNO_3 и добавьте несколько капель раствора NaCl или KCl до образования белого осадка. Составьте уравнение реакции.

Прилейте к осадку концентрированный раствор аммиака для его растворения, образуется $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Составьте уравнение

реакций, зная, что координационное число серебра равно двум. Раствор сохраните.

Опыт № 3. Электролитическая диссоциация.

Требуется доказать, что гексациано-феррат(III) калия (красная кровяная соль) диссоциирует на ионы калия и комплексные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

С этой целью сопоставляют свойства растворов FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Налейте в пробирку несколько капель раствора FeCl_3 и подействуйте на него раствором KOH или NaOH . Прodelайте то же с раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Почему в этом случае осадка не образуется?

Таким же образом испытайте растворы обоих веществ, подействовав на каждый из них раствором роданида аммония. В случае FeCl_3 окраска раствора меняется. Сделайте вывод. Составьте уравнения соответствующих реакции и электролитической диссоциации и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт № 4. Анионные комплексные соединения.

А) Налейте в пробирку 2-3 капли насыщенного раствора нитрата серебра и добавьте в неё по каплям насыщенный раствор йодида калия до тех пор, пока не растворится образовавшийся осадок. Образуется $\text{K}[\text{AgI}_2]$. Раствор сохраните.

Б) Налейте в пробирку 3-4 капли концентрированных растворов CoCl_2 и NH_4CNS . Раствор окрашивается в синий цвет, свойственный ионам $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Раствор сохраните.

В) К раствору соли цинка добавьте по каплям раствор щелочи до получения белого осадка. Напишите уравнение реакции. Прилейте к полученному осадку избыток раствора щелочи. Осадок растворяется вследствие образования гидроксоцинката. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Опыт №5. Комплексные соединения в реакциях обмена.

А) К разбавленному подкисленному раствору FeCl_3 добавьте раствор жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Что образуется? Составьте уравнение реакции.

Опыт № 6. Нестойкость комплексных ионов.

А) Раствор, оставшийся после опыта 2, распределите на две пробирки и к одной прилейте (понемногу) азотной кислоты, а в другой - раствор Na_2S . Чем объяснить образование осадков в обоих случаях?

Б) Растворы, оставшиеся после опыта 4, разбавьте водой по каплям и наблюдайте изменения. Составьте уравнения электролитической диссоциации комплексных ионов. Как смещается равновесие при добавлении воды? Как влияет концентрация раствора на устойчивость комплексных соединений?

В) Синий раствор аммиаката меди (из опыта 1) разделите пополам, к одной части прибавьте раствор едкого натра, к другой - раствор сульфида аммония. Объясните почему осадок образуется только в одном из растворов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Изучением тепловых явлений в химических реакциях занимается раздел химии, называемый термохимией. Известно, что любая химическая реакция сопровождается выделением ($H < 0$) или поглощением тепла ($H > 0$).

Тепловые эффекты химических реакций (ΔH) можно определять с помощью расчётов, а также экспериментально.

Тепловой эффект химической реакции рассчитывается на основании следствия из закона Гесса по формуле:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{х.р.}) \Sigma = \Delta H_{298}^0 (\text{прод.}) - \Sigma \Delta H_{298}^0 (\text{исх.})$$

где ΔH_{298}^0 - стандартные теплоты образования продуктов и исходных веществ.

Значения стандартных теплот образования имеются в специальных термодинамических справочниках и в приложении данной книги.

Экспериментально тепловой эффект реакции можно определить с помощью специального калориметра.

Простейший калориметр представляет собой ёмкость (стакан), теплоизолированную от внешней среды. В стакан помещён реактор- цилиндрическая ёмкость- широкая пробирка, в которую помещаются растворы реагентов.

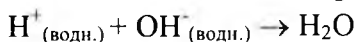
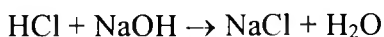
Калориметр закрывается крышкой, в которую вставлен термометр. Термометр замеряет изменение температуры во время реакции (в данной работе- нейтрализации). По формуле

$$Q = cm\Delta t$$

рассчитывается количество теплоты. Т.к. теплота расходуется на разогрев цилиндра- реактора и растворов реагентов, то тепловой эффект будет складываться из суммы

$$Q = Q_{\text{цикл.}} + Q_{\text{р-ра.}}$$

Цель работы - определение теплового эффекта реакции нейтрализации. Реакция между растворами сильных кислот и сильных оснований сводится по существу к процессу образования воды:



И, как следствие этого, величина теплового эффекта не зависит от того, растворы каких кислот и оснований взяты для измерения теплоты нейтрализации, и при стандартных условиях она равна -55, 989 кДж.

При взаимодействии же слабой кислоты с сильным основанием, наряду с реакцией нейтрализации, протекает одновременная диссоциация слабого электролита, сопровождающаяся собственным тепловым эффектом.

Теплоты диссоциации слабых электролитов представляют собой сумму тепловых эффектов процессов распада на ионы и их гидратации, поэтому они могут иметь положительные и отрицательные знаки и разные значения.

В настоящей лабораторной работе предлагаются три опыта, описанные ниже.

Опыт №1. Определение теплоты растворения.

Во взвешенную с точностью до 0,1 г сухую коническую колбу-калориметр налейте 100 мл холодной водопроводной воды. Тщательно перемешайте воду до достижения комнатной температуры и измерьте температуру с помощью термометра с точностью до 0,1 °C (t_1).

Взвесьте 1г гранулированного гидроксида натрия, всыпьте его в колбу с водой, перемешайте содержимое колбы круговыми движениями до полного растворения щелочи и измерьте температуру раствора (t_2).

Опыт №2. Определение суммарного теплового эффекта процессов растворения и нейтрализации.

В колбу-калориметр налейте 100 мл раствора HCl, измерьте его температуру с точностью до 0,1 °C (t_3) и растворите в ней 1г твёрдого гидроксида натрия. После полного растворения измерьте температуру раствора (t_4).

Опыт №3. Определение теплоты нейтрализации.

В колбу налейте 50 мл 1М раствора NaOH, а в колбу-калориметр 50 мл 1М раствора HCl. Измерьте температуру отдельно в обеих колбах (t_5 - t^0 - щелочи; t_6 - t^0 -кислоты). После этого раствор щелочи влейте в колбу-калориметр с кислотой, и быстро перемешав раствор, измерьте его температуру (t_7). Запишите результаты в табл.1 и 2.

Таблица 1

Запись результатов

Температура	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Начальная			
Конечная			
Δt			

Таблица 2
Результаты измерений

Характеристика процесса	Опыты		
	1	2	2
Изменение температуры реакционной смеси Δt , °C			
Количество тепла, поглощенного раствором, $(\Delta t \cdot 100 \cdot 4,19)$, Дж			
Количество тепла, поглощённого колбой $(\Delta t \cdot 100 \cdot 0,84)$, Дж			
Суммарное количество поглощенного тепла			
Число молей NaOH, участвующих в реакции			
Суммарное количество тепла в расчете на 1 моль NaOH, Дж			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.

Химическая кинетика- раздел химии, изучающий скорость химических реакций и механизм их протекания.

Скорость реакции для гомогенных систем определяется изменением концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени:

$$v = \Delta n / \Delta t \cdot V = \Delta c / \Delta t$$

Для гетерогенных систем следует учитывать площади прикосновения реагирующих веществ:

$$v = \Delta n / \Delta t \cdot S$$

где Δn - изменение количества вещества,

Δt - изменение времени,

V - объём системы,

S-площадь поверхности соприкосновения.

Скорость реакции зависит от различных факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации веществ;
- давления (в случае газов);
- температуры;
- катализатора;
- других факторов (различные виды излучений и др.).

В данной лабораторной работе предлагается изучить влияния на скорость реакции природы реагирующих веществ (опыт №1), поверхности соприкосновения (опыт №2), степени перемешивания (опыт №3) и катализатора (опыты №4 и №5).

Опыт №1. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

А) В три пробирки налейте по 1 -2 мл раствора кислот: соляной, серной и уксусной. Опустите в каждую по кусочку металла (Mg или Zn). В каком случае водород вытесняется более интенсивно? Составьте уравнения химических реакций. Сделайте вывод о влиянии природы кислоты на скорость химической реакции.

Б) В две пробирки налейте по 2 мл соляной кислоты (1/3) и опустите в одну из них кусочек цинка, в другую- кусочек олова. Наблюдается выделение пузырьков водорода. Какой металл является более активным? К какому электронному семейству относятся цинк и олово?

Опыт №2. Влияние величины поверхности на скорость реакции.

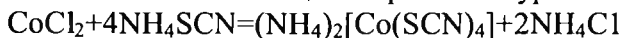
Выберите два одинаковых по размеру кусочка мрамора (CaCO_3). Один из них разотрите в ступке в порошок. Налейте в две пробирки 1-2 мл раствора соляной кислоты и одновременно, в одну пробирку бросьте кусочек мрамора, в другую всыпьте порошок. В какой пробирке реакция прошла быстрее и почему? Составьте уравнение реакции и запишите выражение скорости

данной реакции. Каков физический смысл константы скорости? Какие реакции называются гетерогенными?

Опыт №3. Реакции между твёрдыми веществами.

А) В сухую пробирку поместите немного нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и йодида калия KJ. Наблюдайте, происходит ли реакция. Перемешайте кристаллики этих же солей. Что наблюдается? Затем добавьте в пробирку несколько капель воды. Отметьте мгновенное окрашивание в ярко-жёлтый цвет вследствие образования йодида свинца. Составьте уравнение реакции. Объясните увеличение скорости реакции при перемешивании твёрдых солей и при добавлении воды.

Б) Насыпьте в две сухие пробирки 0,5-1 см хлорида кобальта $CoCl_2$, утрамбуйте его стеклянной палочкой в одной пробирке. Затем сверху насыпьте плотный слой такой же высоты роданида аммония и поставьте пробирку в штатив. Через некоторое время наблюдайте появление синей полоски продукта реакции $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$. В другой пробирке после добавления роданида аммония перемешайте вещества палочкой. Что наблюдается? Как влияет перемешивание на скорость реакции в гетерогенной системе? Реакция выражается уравнением:



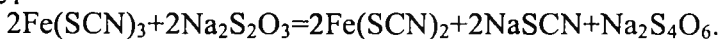
синий

Опыт №4. Гомогенный катализ.

В стакан налейте 10-15 мл дистиллированной воды и добавьте по 3 капли раствора роданида калия KSCN и хлорида железа (III). Полученный раствор образовавшегося роданида железа красного цвета перелейте в две пробирки, заполняя половину их объёма.

В две другие пробирки налейте из бюретки по 2 мл тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, во вторую из них добавьте 2 капли раствора сульфата меди (II). Затем в пробирки с роданидом железа быстро влейте раствор тиосульфата натрия, в другую раствор тиосульфата натрия с $CuSO_4$. Проследите в какой пробирке

быстрее наступит обесцвечивание. Реакция выражается следующим уравнением:



Какую роль в реакции выполняют ионы Cu^{2+} ? Почему данный катализ является гомогенным?

Опыт №5. Гетерогенный катализ.

Налейте в две пробирки по 2 мл 32%-ного раствора пероксида водорода и введите в одну из них на кончике шпателя немного MnO_2 . Что наблюдается? В результате разложения пероксида водорода образуется вода и выделяется кислород.

Опыт №6. Автокатализ.

Налейте в пробирку 3 мл раствора щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, подкислите серной кислотой и добавьте 5 капель раствора перманганата калия до обесцвечивания раствора. К этому же раствору добавьте ещё 5 капель раствора перманганата калия и также отметьте время до обесцвечивания раствора. Повторите опыт в третий раз. Сравните время после первого, второго и третьего приливания раствора KMnO_4 . Катализатором данной реакции являются образующиеся в результате её протекания ионы Mn^{2+} .

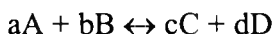
Составьте уравнение реакции, учитывая что щавелевая кислота окисляется до диоксида углерода.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ.

На скорость химической реакции влияют концентрация веществ и температура.

Зависимость от концентрации выражает закон действия масс, который гласит: скорость реакции равна произведению константы скорости на концентрации реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$V = K C_A^a \cdot C_B^b$ для реакции в общем виде:



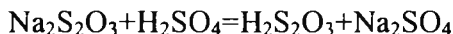
Зависимость от температуры выражается эмпирической формулой Вант-Гоффа:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{t_2 - t_1 / 10}$$

и правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций возрастает примерно в 2-4- раза.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры предлагается изучить на примере самопроизвольного разложения тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$ при различных её концентрациях и температурах.

Известно, что соли тиосерной кислоты устойчивы как в твёрдом состоянии, так и в растворах; сама же тиосерная кислота неустойчива даже в разведённом растворе и самопроизвольно разлагается с образованием сернистой кислоты и свободной серы. Серная кислот также разлагается, образуя сернистый газ и воду. Т. о., при подкислении, например серной кислотой, раствора тиосульфата натрия, последовательно будут протекать реакции:



Реакция взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой в общем виде протекает по уравнению:

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S \downarrow + SO_2 + H_2O$ и сопровождается выпадением свободной серы, от чего раствор мутнеет.

Время от начала реакции до появления мути зависит от концентрации и температуры реагирующих веществ.

Опыт №1. Зависимость скорости реакции от концентрации.

В три пробирки налить: в первую- 1 мл раствора $Na_2S_2O_3$ и 2 мл H_2O , во вторую- 2 мл $Na_2S_2O_3$ и 1 мл H_2O и в третью- 3 мл $Na_2S_2O_3$.

В три другие пробирки налить по 2 мл разбавленного раствора H_2SO_4 . Прилить кислоту в первую пробирку, и быстро за-

крыв её пробкой, встряхнуть пробирку несколько раз. Заметить с помощью секундомера время от момента приливания кислоты до появления слабой мути. То же проделать с другими заготовленными растворами тиосульфата.

Данные опыты записать в таблицу 1. Скорость реакции определить как величину, обратно пропорциональную найденному времени.

Таблица 1

№ опыта	Объём в мл			Конц. $a/a+b$	Время появл. мути (сек.), t	Скорость реакции (сек^{-1}), $v=1/t$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a	H_2O b	H_2SO_4			
1	1	2	2			
2	2	1	2			
3	3	-	2			

Зависимость между изменением концентрации раствора и скоростью реакции изобразить графически: на оси абсцисс отложить величину концентрации, а на оси ординат - скорости реакции.

Опыт №2. Зависимость скорости реакции от температуры.

Налить в одну пробирку 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в другую - 1 мл раствора серной кислоты. Обе пробирки поставить в стакан с водой на 5-7 минут, чтобы содержимое пробирок приняло температуру воды. Слить вместе содержимое обеих пробирок. Отметить через сколько времени появится муть.

В две другие пробирки налить по 1 мл тех же растворов - тиосульфата натрия и серной кислоты. Поместить пробирку в стакан с водой. Нагреть воду на 10 градусов выше температуры предыдущего опыта. Слить содержимое пробирок. Измерить время от момента слива до появления мути. Повторить опыт, повысив температуру ещё на 10 градусов.

Данные опыта занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ опыта	Объём в мл		Температура °C, t	Время появл. мути (сек.), t	Скорость реакции (сек ⁻¹), $11=1/t$
	Na ₂ S ₂ O ₃ a	H ₂ O b			
1	1	1	20		
2	1	1	30		
3	1	1	40		

Результаты наблюдений выразить в виде графика, откладывая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат относительную скорость реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ.

Опыт №1. Влияние концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.

В четыре конические пробирки внести по 5-7 капель 0,0025 н. растворов хлорида железа (III) и роданида калия. Растворы размешать стеклянной палочкой и поставить в штаив. Одну пробирку с полученным раствором сохранить для сравнения результатов опыта. В остальные пробирки добавить следующие реактивы: в первую - 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую - 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в третью - несколько кристалликов хлорида калия. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

Запись данных опыта. Записать свои наблюдения. Составить уравнение соответствующей обратимой реакции и написать выражение константы равновесия.

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе при равновесии?

2. Какое вещество придаёт раствору красную окраску?

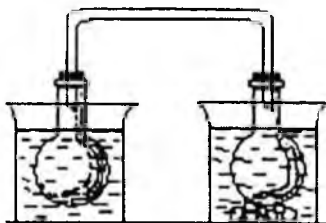
3. Как изменяется интенсивность окраски раствора и в каком направлении смещается равновесие данной равновесной системы при добавлении: а) хлорида железа(III); б) роданида калия; в) хлорида калия?

4. Как изменяются при этом в каждом случае концентрации компонентов равновесной системы:

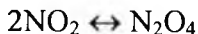
а) роданида железа; б) хлорида калия; в) хлорида железа (III); г) роданида калия по сравнению с их концентрациями при установлении первоначального равновесия?

Опыт №2. Влияние температуры на смещение равновесия.

В цилиндрическую пробирку на $\frac{1}{4}$ её объёма насыпать нитрата свинца и закрыть пробкой с изогнутой трубкой. Пробирку укрепить в штативе и осторожно нагревать её на маленьком пламени горелки до полного разложения нитрата свинца.

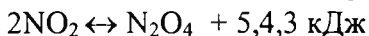


Прибор для смещения равновесия в системе



Выделяющимся диоксидом азота наполнить две сухие микро колбочки, опуская в них поочерёдно газоотводную трубку прибора. Наполненные газом колбочки соединить П-образной труб-

кой (рис. 30), на концы которой вместо пробок можно надеть маленькие кусочки резиновой трубки и плотно закрыть колбочки. Отметить бурый цвет диоксида азота. Приготовить два стаканчика: один - с горячей, другой - с холодной водой со льдом. Одновременно осторожно опустить в них обе микроколбочки. Наблюдать усиление окраски газа в горячей воде и обесцвечивание в холодной. В данном случае имеет место обратимая реакция димеризации диоксида азота NO_2 бурого цвета, протекающая с образованием бесцветного димера азота N_2O_4 :



На основе принципа Ле-Шателье и данных опыта решить вопрос о тепловом эффекте прямой и обратной реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ.

Для выполнения предлагаемой работы необходимо изучить главу VII.

Приведем формулы основных видов концентраций растворов, которые необходимо знать для проведения расчетов концентраций:

1. Массовая доля: $\omega = (m/m_p) \cdot 100\%$;
2. Молярная: $C_m = m/M \cdot V$; моль/л
3. Моляльная; $C_m = m/M \cdot m_1$; моль/кг
4. Нормальная; $C_N = m/\text{Э} \cdot V$; г-экв/л
5. Титр: $T = m/V_1$; г/мл,

где: m - масса растворенного вещества,

m_p -масса раствора

m_1 -масса растворителя, кг

M - молярная масса растворенного вещества, г/моль

V - объем раствора, л

V_1 - объем раствора, мл

6. $C_{N1}/C_{N2} = V_2/V_1$; $C_{N1} = C_{N2} \cdot V_2/V_1$

Опыт №1. Приготовление растворов заданной концентрации.

А) Приготовить 0,1 н раствор щелочи (NaOH) объемом 250 мл.

Для этого сначала следует рассчитать массу щелочи, необходимую для приготовления 250 мл раствора по соответствующей формуле.

Затем взвесить рассчитанную массу навески щелочи – m_1 г, и высыпать в мерную колбу на 250 мл. Долить некоторое количество дистиллированной воды, взболтать до полного растворения и заполнить водой до метки.

Б) Приготовить 1 М раствор гидрокарбоната натрия (NaHCO₃) объемом 50 и 100 мл.

Ход работы как и в предыдущем опыте.

Опыт №2. Определение концентрации раствора щелочи титрованием.

В опыте предлагается соляная кислота с титром $T=0,00365$ для титрования определённого объема раствора щелочи NaOH с неизвестным титром Т.

В результате титрования происходит реакция нейтрализации

$$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}.$$

Окончание титрования определяют с помощью индикатора метилоранжа.

Заполните бюретку раствором кислоты выше нулевого деления. Каучуковую трубку со стеклянным наконечником отклоните вверх, и, выпуская жидкость, заполните наконечник так, чтобы в нём не оставалось пузырьков воздуха. Если необходимо, дополните запас кислоты в бюретке выше нуля и затем избыток жидкости из бюретки выпустите в подставленный стакан, пока нижний мениск жидкости не установится на нулевом делении бюретки. При отсчете глаз наблюдателя должен быть на одном уровне с нижним краем мениска.

Наберите пипеткой 10 мл. раствора щелочи и вылейте в коническую колбу емкостью 100 мл. Туда же введите 2-4 капли

индикатора метилоранжа. Колбу поставьте на обернутую белой бумагой доску штатива под наконечник бюретки. Приступите к титрованию; раствор кислоты из бюретки приливайте небольшими порциями, примерно по 0,2 мл., в раствор щелочи, который непрерывно перемешивайте.

Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при взбалтывании в желтый. Когда розовый цвет начнет переходить в желтый, медленно начинайте приливать раствор кислоты по одной капле и так продолжайте до тех пор, пока от одной капли раствор в колбе примет исчезающую розоватую окраску. На этом титрование заканчивается.

Определите по делению бюретки с точностью до 0,05 мл. объем раствора кислоты, израсходованный на нейтрализацию щелочи. Повторите титрование еще два раза, начиная каждый раз с нулевого деления бюретки.

Полученные значения объема запишите в таблицу:

Титрование	Объем взятого раствора щелочи	Объем кислоты	Среднее значение объема кислоты
1-е определение			
2-е определение			
3-е определение			

Расхождение между результатами титрования не должно превышать 0,1 мл. Из всех значений объемов кислоты находят среднюю величину.

Титрование повторяют несколько раз, каждый раз записывают объем, затраченный на титрование соляной кислоты. Затем находят среднее значение объема HCl .

Расчёт концентрации щелочи может быть осуществлён в следующей последовательности:

1) Определение нормальной концентрации соляной кислоты (число грамм - эквивалентов HCl, содержащихся в 1 л раствора) по известному титру:

$$C_{N(\text{HCl})} = T_{(\text{HCl})} \cdot 1000 / \text{Э}_{(\text{HCl})}$$

$\text{Э}_{(\text{HCl})}$ - грамм-эквивалент = 36,5

2) определение нормальной концентрации щелочи по формуле:

$$C_{N(\text{NaOH})} = C_{N(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})} / V_{(\text{NaOH})}$$

3) расчёт титра щелочи по величине нормальной концентрации по формуле:

$$T = C_N \cdot \text{Э} / 1000$$

Опыт №3. Проверка концентрации раствора, приготовленного в опыте №1 А.

Ход работы такой же как в опыте № 2.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ, ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

Прежде, чем приступить к работе, следует изучить гл. VII.

Опыт №1. Сравнение химической активности электролитов.

А) Поместить в одну пробирку 2-3 мл и 2н раствора соляной кислоты, в другую - столько же 2н раствора уксусной кислоты. В каждую из пробирок бросить приблизительно одинаковые кусочки цинка. Обе пробирки нагреть, поместить в стакан с горячей водой, дать несколько минут постоять. Какая кислота энергично действует на цинк?

Б) Поместить в две пробирки небольшие кусочки мрамора CaCO_3 . Добавить в одну из них соляную, а в другую уксусную кислоту той же концентрации (2н). В каком случае раньше начнёт выделяться двуокись углерода? Почему?

Опыт №2. Смещение ионного равновесия при введении в раствор одноимённых ионов.

А) В две пробирки налить по 2-3 мл разбавленной уксусной кислоты и добавить по 2 капли индикатора метилоранжа. В одну пробирку внести щепотку кристалликов ацетата натрия и хорошо перемешать. Сравнить окраску растворов в обеих пробирках и объяснить её изменение в пробирке с ацетатом натрия.

Б) Налить в две пробирки 2-3 мл раствора аммиака и добавить в каждую по 2 капли индикатора фенолфталеина. В одну пробирку насыпать щепотку кристалликов хлористого аммония и сильно взболтать. Сравнить окраску растворов в обеих пробирках и дать объяснение явлению.

Опыт №3. Сравнение электропроводимости некоторых веществ.

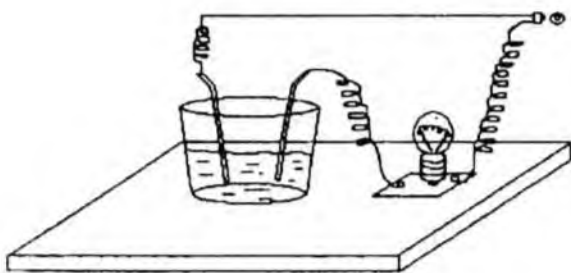
А) В стакан налейте 20-30 мл дистиллированной воды (рис.1) и опустите 2 графитовых электрода. Загорелась ли электрическая лампочка? Проводит ли ток дистиллированная вода?

Б) В другой сухой стакан насыпьте поваренную соль NaCl , покрыв дно стакана. Опустите электроды в соль. Зажигается ли лампочка?

В) Замените соль на сахарный песок и проверьте загорится ли лампочка. Объясните, почему дистиллированная вода, поваренная соль (сухая) и сахарный песок не проводят электрический ток.

Г) Налейте в три стакана по 50-60 мл растворов: солей кислоты, гидроксида натрия, хлорида натрия. Опустите по очереди электроды в растворы указанных веществ и проверьте загорится ли лампочка. Объясните происходящее явление.

Д) Налейте в три стакана растворы: серной кислоты, уксусной кислоты, гидроксида алюминия. Проверьте теплопроводность этих растворов.



Опыт №4. Определение реакции среды с помощью индикатора.

Налейте в три пробирки немного разбавленного раствора какой-либо кислоты, в другие три - дистиллированной воды и ещё в три - разбавленного раствора щелочи. Пробирки распределить на три серии (кислота, вода, щелочь) и добавить в каждую по несколько капель индикаторов: в первую серию - лакмуса, во вторую - метилоранжа и в третью - фенолфталеина. Содержимое пробирок размешать стеклянной палочкой. Наблюдаемую окраску индикаторов записать в виде таблицы по форме:

Индикатор	Цвет			
	в кислой среде $pH > 7$	в нейтр. среде $pH = 7$	в щелоч. среде $pH < 7$	интервалы pH
Лакмус				
Метилоранж				
Фенолфталеин				

Опыт №5. Определение pH раствора.

А) Универсальным индикатором. В три пробирки налить по 2-3 мл 0,1 н. растворов: в одну - соляной кислоты, в другую - уксусной кислоты, в третью - аммиака, в четвертую -

водопроводной воды. Добавить в каждую пробирку 1-3 капли универсального индикатора, взболтать. Окраску сравнить с цветом эталонных растворов, содержащих тот же индикатор и рН которых известен. При совпадении окраски эталонного раствора с окраской испытуемого раствора судят о величине рН последнего. Результат записывают в виде таблицы по форме:

Испытуемый раствор	Цвет индикатора	РН
Соляная кислота		
Уксусная кислота		
Аммиак		
Водопр. вода		

Б) С помощью рН-метра. Прежде, чем приступить к измерению, ознакомьтесь с инструкцией работы на рН-метре ЛПУ-01 (лабораторный рН-метр универсальный). Затем, под наблюдением лаборанта измерьте рН одного из растворов, приготовленных для этой цели. После этого получите у лаборанта контрольный раствор и определите с помощью указанного прибора значение рН. Результат сообщите преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.

В растворах электролитов в отличие от неэлектролитов имеются положительно и отрицательно заряженные ионы, и поэтому, реакции между электролитами в растворе надо рассматривать как процесс взаимодействия ионов. Для выражения таких реакций, наряду с молекулярными уравнениями, используются ионные уравнения. Ионные уравнения отражают суть тех основных изменений, которые происходят при взаимодействии растворов электролитов (см. главу VII).

Практически важны обменные реакции в растворах с образованием нерастворимых осадков. Осаждение веществ в результате химической реакции является одной из основных операций в качественном и количественном анализе; когда реакцию необходимо довести до конца и обеспечить полноту осаждения.

Опыт №1. Реакции с образованием осадка.

А) К раствору NaCl или KCl добавляют понемногу раствор AgNO_3 . Что происходит?

Б) К раствору BaCl_2 добавляют по каплям K_2SO_4 или H_2SO_4 . Что наблюдается?

В) К раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавляют по каплям KI . Что наблюдается?

Составьте уравнения реакций в ионном виде.

Опыт №2. Реакции с образованием газа.

А) В пробирку насыпать немного порошка мела и добавить раствор соляной или серной кислоты. Наблюдается выделение пузырьков газа.

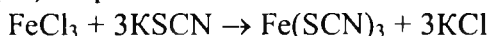
Б) К раствору NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавить щелочь. Пробирку слегка нагреть. Выделяющейся газ определяют по запаху.

В) К раствору Na_2S осторожно добавляют по каплям кислоты. Какой газ выделяется? Опыт проводить под тягой! Составить уравнения реакций в ионной форме для всех случаев.

Опыт №3. Реакции с образованием слабого электролита.

А) В пробирку налить раствор ацетата натрия и немного соляной кислоты. Чем объясняется появление запаха уксусной кислоты? Напишите ионное уравнение реакции.

Б) К раствору хлорида или сульфата железа (III) добавляют каплю раствора роданида калия или аммония. Раствор окрашивается в ярко-красный цвет за счёт образования роданида железа (III) по реакции:



Опыт №4. Гидролиз солей.

А) Соль сильного основания и сильной кислоты. Налить в три пробирки дистиллированную воду и растворить: в одной -

NaCl, в другой - K_2SO_4 , в третьей - $BaCl_2$. Растворы испытывают нейтральным лакмусом. Наблюдается ли изменение цвета лакмуса? Почему?

Б) Соль сильного основания и слабой кислоты. В пробирки наливают растворы Na_2S , Na_2CO_3 , CH_3COONa . В каждую добавляют индикатор-фенолфталеин. На что указывает появление малиновой окраски? Напишите уравнения реакций гидролиза в ионном виде и укажите pH среды.

В) Соль слабого основания и сильной кислоты. В три пробирки налить немного раствора $AlCl_3$, $Hg(NO_3)_2$, NH_4Cl . Проверить реакцию среды метилоранжем. На что указывает появление розовой окраски? Напишите уравнения реакции в ионном виде и укажите pH среды.

Г) Соль слабого основания и слабой кислоты. В пробирку налить раствор ацетата аммония или свинца. Опустить в него последовательно синюю и красную лакмусовые бумажки. Чем объясняется нейтральная реакция раствора? Составьте уравнение реакции.

Ц) Необратимый гидролиз. К раствору хлорида железа (III) или хрома добавьте раствор карбоната натрия или калия. Что наблюдается? Какое соединение осаждается и какой газ выделяется?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13. ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР).

К окислительно-восстановительным реакциям относятся различные процессы, связанные с изменением степени окисления элементов в результате перехода электронов (см. главу VII).

Опыт №1. Межмолекулярные ОВР.

А) Окисление сероводорода йодом. В пробирку с сероводородной водой прилить несколько капель йодной воды (раств:

йода в воде). Почему происходит обесцвечивание раствора и выпадение осадка серы?

Б) Окисление гидроксида железа (II). В пробирку со свежеприготовленным раствором соли железа (II) - FeSO_4 прилить по каплям раствор щелочи (NaOH или KOH).

Отметьте цвет выпавшего осадка. Когда осадок $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ осядет на дно пробирки, осторожно слить из пробирки жидкость и прибавить несколько капель раствора H_2O_2 .

Почему происходит изменение цвета осадка?

Напишите уравнения происходящих реакций, составьте электронный баланс.

Опыт №2. Внутримолекулярные ОВР.

А) К 1н раствору тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) прилить равный объём серной кислоты той же концентрации. Раствор мутнеет. Составьте уравнение реакции. Укажите окислитель и восстановитель.

Б) Разложение нитрата меди. Поместить в пробирку несколько кристалликов нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Закрепить пробирку в штативе и осторожно нагреть пламенем горелки. Наблюдается изменение цвета взятой соли и выделение газов. Написать уравнение реакции.

В) Разложение бихромата аммония. В фарфоровую чашечку поместить горкой немного кристаллического бихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В середину горки вставить зажжённую спичку (тлеющую лучинку) через несколько секунд наблюдается бурное разложение соли (реакция вулкана).

Написать уравнения реакций, учитывая, что образуется зелёного цвета оксид хрома(III), свободный азот и пары воды.

Опыт №3. Реакции диспропорционирования.

А) Диспропорционирование брома. Внести в пробирку несколько капель бромной воды и добавить к ней по каплям 2н раствор щелочи до обесцвечивания раствора. Написать уравнение реакции, учитывая, что при этом получаются соли

бромисто-водородной (HBr) и бромноватсистой (HBrO) кислот, составить электронный баланс.

Б) Диспропорционирование сульфита натрия. В пробирку поместить несколько кристалликов сульфита натрия (Na_2SO_3). Пробирку закрепить в штативе и нагреть в течение 5-6 мин. Дать пробирке остыть. Внести в пробирку несколько капель дистиллированной воды до растворения солей, находящихся в пробирке.

Добавить в пробирку 2-3 капли раствора сульфата меди (II). Отметить появление в пробирке осадка чёрного цвета (CuS). Какой продукт прокаливания сульфита натрия дал с сульфатом меди осадок?

Написать уравнение разложения сульфита натрия, учитывая, что вторым продуктом прокаливания является сульфат натрия. Составить электронный баланс реакции диспропорционирования.

Опыт №4. Окислительно-восстановительная двойственность.

А) Окислительные свойства пероксида водорода. В пробирку с раствором йодида калия (подкисленного серной кислотой) прибавить 1-2 капли 3% раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора?

Б) Восстановительные свойства пероксида водорода. В раствор перманганата калия влить немного серной кислоты и пероксида водорода. Почему происходит обесцвечивание раствора?

Напишите уравнения происходящих реакций, составьте электронный баланс. Поясните какие вещества могут проявлять двойственные свойства в ОВР.

Опыт №5 Влияние среды на ОВР.

В три пробирки с растворами перманганата калия (KMnO_4) прилить в первую - немного серной кислоты, во вторую - щелочь, и затем в каждую немного раствора нитрата натрия (или сульфита натрия). Объясните изменение цвета в первой и второй пробирках и выпадение осадка в третьей. Напишите уравнения реакций, составьте электронные балансы. Сделайте вывод о влиянии среды на ОВР.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14. ЭЛЕКТРОЛИЗ СОЛЕЙ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита (см. главу IX).

Коррозия также относится к окислительно-восстановительным процессам, происходящим между металлом и внешней средой, содержащей окислитель (кислород воздуха, ионы H^+ кислоты и др.), см. главу IX.

Опыт №1. Электролиз растворов солей. В U-образную трубку электролизёра залить раствор соли. Вставить угольные электроды. Включить выпрямитель тока на 3-5 мин. Наблюдается образование продуктов электролиза.

Провести электролиз следующих растворов солей: йодида калия, сульфата натрия, нитрата свинца, сульфата меди.

Опыт №2. Коррозия металлов.

А) Коррозия при контакте различных металлов. В изогнутую под прямым углом стеклянную трубку, укрепленную в штативе, налейте 0,01 н раствора серной кислоты. С противоположных сторон вставить цинковую и медную пластинки (или проволоку) так, чтобы они не касались друг друга. На поверхности какого металла выделяются пузырьки водорода? Затем прикоснитесь пластинки друг к другу. Что наблюдается? Составьте схему образующейся гальванопары.

Б) Образование микрогальванопар.

В пробирку с 1-2 мл. раствора серной кислоты опустить кусочек цинка. Водород при этом выделяется слабо. В эту же пробирку добавить несколько капель раствора сульфата меди ($CuSO_4$). Почему изменяется скорость выделения водорода? Какие процессы при этом протекают?

В) Действия ионов, активизирующих процесс коррозии. Некоторые ионы, например Cl^- , разрушая защитные пленки металлов, способствуют коррозии.

В две пробирки налить раствор сульфата меди с несколькими каплями 10% серной кислоты. Опустите полоски алюминия. В одну пробирку добавить немного раствора хлорида натрия. Что наблюдается в той и другой пробирках? Почему?

Г) Ингибиторы коррозии. В две пробирки с 1-2 мл. раствора серной кислоты положить кусочек железа в одну и алюминия - в другую. Слегка нагреть, чтобы интенсивно выделялся водород. Затем в каждую насыпать немного порошка уротропина. Изменяется ли скорость выделения водорода?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.

Большинство химических элементов (до 80%) - металлы.

Настоящая работа посвящена исследованию свойств металлов. Но, предварительно, следует изучить раздел, посвященный металлам.

Опыт № 1. Взаимодействие активных металлов с водой.

Кусочек натрия осушите фильтровальной бумагой от керосина, в котором он хранился, и бросьте в чашку с водой. При этом выделяется газ, который часто вспыхивает. Какой это газ? После прекращения реакции капните в воду фенолфталеин. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

Опыт № 2. Окисление металлов.

Шпателем взять кусочек магния и внести его в пламя горелки. Магний сгорает ослепительно белой вспышкой. Образующийся оксид магния растворить в небольшом количестве горячей воды. Реакцию среды проверить индикатором фенолфталеином. Составить уравнения реакций.

Опыт № 3. Взаимодействие металлов с кислотами.

А) Соляная кислота.

В три пробирки с соляной кислотой положить кусочки различных металлов: Mg, Zn, Fe. Какой газ выделяется?

Б) Концентрированная серная кислота

В две пробирки с концентрированной серной кислотой положить- / положить кусочки металлов: Мд, Си (под тягой!). Какие газы выделяются ?

В) Азотная кислота.

В две пробирки налить азотную кислоту: в одну- разбавленную, в другую- концентрированную. В первую положить активный металл (Mg или Zn). В другую- пассивный (Cu), под тягой!. Что наблюдается? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт №4. Взаимодействие металлов с щелочами. В пробирки с растворами щелочей (NaOH или KOH) опустить кусочки металлов: в одну- Zn, в другую - Al. Осторожно нагреть. наблюдается? Какой газ выделяется? Напишите уравнения реакций.

Опыт №5. Взаимодействие металлов с растворами солей.

В две пробирки с растворами сульфата меди и нитрата ртути (II) опустить кусочки металлов: в первую- железа (скрепка или гвоздь), во вторую – меди. Что наблюдается? Напишите уравнения соответствующих реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16. СВОЙСТВА s-ЭЛЕМЕНТОВ: БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ.

Бериллий, магний и щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий, радий) образуют II А-подгруппу периодической системы.

Металлы II А- подгруппы относятся к активным металлам. Они легко взаимодействуют с неметаллами, с водой (кроме бериллия; магний - с горячей водой), с кислотами, а бериллий, его оксид и гидроксид - и с щелочами.

Образуют по одному оксиду ЭО и гидроксиду Э(ОН)₂

Гидроксиды щелочноземельных металлов - сильные основания (щелочи).

В работе предлагаются опыты по изучению свойств металлов этой группы и их соединений (опыт №1-9).

Жесткость воды определяется наличием в ней солей магния и кальция и может быть устранена физическим (временная) и химическим (постоянная) путем.

В работе предлагается проделать опыт по определению временной жесткости воды (опыт №10).

Опыт №1. Получение и свойства гидроксида бериллия

В пробирку с раствором соли бериллия приливают по каплям раствор щелочи до образования осадка гидроксида бериллия. Осадок делят на две части и растворяют: первую - в разбавленной соляной кислоте, другую - в избытке раствора щелочи. На какие свойства $\text{Be}(\text{OH})_2$ указывает растворение осадка в кислоте и щелочи? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт № 2. Взаимодействие кальция и магния с водой. В химический стакан с водой добавляют несколько капель фенолфталеина и пинцетом вносят кусочек кальция.

Аналогично проводят опыт с магнием (порошок). Наблюдают за протеканием реакции. Повторяют опыт с магнием, используя кипящую воду. Сопоставляют активность металлов.

Опыт №3. Получение оксидов кальция и магния и их взаимодействие с водой. В металлической ложечке сжигают немного порошка магния. Продукты окисления растворяют в небольшом количестве воды с добавлением фенолфталеина. Повторяют опыт с кальцием, который окисляют, нагревая на воздухе.

Опыт №4. Получение гидроксида магния. В две пробирки наливают раствор соли магния. В одну приливают раствор щелочи, в другую - аммиака. К полученным осадкам добавляют раствор хлорида аммония до их растворения.

Объясните растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии солей аммония на основании закона действия масс.

Опыт №5. Получение гидроксикарбоната магния.

К горячему раствору сульфата магния добавляют раствор карбоната натрия. Выпадает осадок $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт №6. Получение карбонатов щелочноземельных металлов.

В три пробирки наливают растворы солей кальция, стронция и бария и в каждую добавляют раствор соды. Обратите внимание на вид полученных осадков.

Напишите уравнения реакций в ионной форме.

Опыт №7. Получение сульфатов.

В три пробирки наливают растворы солей кальция стронция и бария, добавляют в каждую раствор K_2SO_4 или H_2SO_4 . Осаждаются малорастворимые сульфаты (для осаждения CaSO_4 требуется достаточно продолжительное время).

Опыт №8. Получение хроматов.

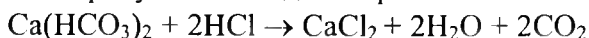
К растворам солей Ca, Sr, Ba добавляют раствор хромата калия. Наблюдают осаждение малорастворимых хроматов. Следует иметь в виду, что для осаждения CaCrO_4 и SrCrO_4 требуется достаточно продолжительное время.

Опыт №9. Окрашивание пламени горелки солями щелочноземельных металлов.

Чистую нихромовую спираль смачивают раствором соли кальция и вносят в пламя газовой горелки. Наблюдается окрашивание пламени.

Опыт №10. Определение временной жесткости воды.

Временная жесткость воды определяется титрованием соляной кислоты в присутствии индикатора:



Наливают в коническую колбу 100 мл. водопроводной воды, добавляют 3-4 капли индикатора метилоранжа. В колбу приливают из бюретки по каплям, помешивая раствор, соляную ки-

слоту (0,1 н.) до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой не перейдет в розовую.

Титрование повторяют 2-3 раза. Для расчета берут средний объем кислоты, пошедший на титрование (разница между значениями объемов не должна превышать 0,1 мл.)

Временную жесткость рассчитывают по формуле:

$J = (N_{HCl}) \cdot V_{HCl} / V_{H_2O} \cdot 1000$ (мг-экв), где:

N_{HCl} - нормальная концентрация HCl,

$N_{HCl} = 0,1$ н.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ. НЕМЕТАЛЛЫ. БОР, УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ.

Для изучения свойств неметаллов см. гл.VI. Неметаллы

Бор

Опыт №1. Получение ортоборной кислоты.

Пробирку с небольшим количеством (~мл.) раствора буры- $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ слегка нагреть. Прилить в пробирку 2-3 капли концентрированного раствора серной (или соляной) кислоты, охладить. Выпадает белый кристаллический осадок борной кислоты H_3BO_3 . Составить уравнение реакции.

Опыт № 2. Получение малорастворимых солей борной кислоты.

В две пробирки с 4-5 каплями насыщенного раствора буры прилить несколько капель: в первую - раствора нитрата серебра, во вторую- раствора сульфата меди. Получаются осадки $AgBO_2$ и $Cu(OH)BO_2$. Составить уравнение реакций.

Опыт №3. Гидролиз буры.

В пробирку с раствором буры добавить 3-4 капли индикатора- фенолфталеина или нейтрального лакмуса. В какой цвет окрашивается раствор?

Составить уравнение реакции гидролиза буры и указать pH среды.

Углерод

Опыт №4. Восстановительные свойства углерода.

А) В пробирку с 1 мл. концентрированной серной кислоты бросить кусочек древесного угля. Слегка нагреть (под тягой!). Наблюдается выделение газа с характерным запахом.

Б) В пробирку с 1 мл. раствора соли железа (III)- FeCl_3 всыпать щепотку раздробленного в порошок угля и взболтать при нагревании. Наблюдается изменение цвета раствора. Осторожно слить жидкость с угля и добавить к ней несколько капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наблюдается появление синей окраски (турнбулевой сини) за счет образования в растворе соли железа(II)

Составить уравнения реакций.

Опыт №5. Получение и свойства оксида углерода(IV)

Из аппарата Киппа получить CO_2 и пропустить его через пробирку с известковой водой - $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При более продолжительном пропускании муть исчезает. Почему?

Составить уравнения реакций.

Опыт №6. Средние и кислые соли угольной кислоты.

А) В три пробирки с растворами CaCl_2 , BaCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавить 1 мл. раствора Na_2CO_3 . Что наблюдается?

Б) В пробирки от опыта А влить по каплям раствор соляной кислоты. То же проделать с пробиркой с раствором NaHCO_3 . Во всех пробирках выделяется CO_2 .

Составить уравнение реакции.

Опыт №7. Гидролиз карбида кальция.

В пробирку бросить кусочек карбида кальция CaC_2 и добавить 1-2 мл. воды. Что происходит?

Составить уравнения реакций.

Кремний

Опыт №8. Свойства силиката натрия.

А) Испытать с помощью индикатора реакцию среды водного раствора силиката натрия Na_2SiO_3 . Что происходит?

Б) В пробирку с 1 мл. раствора силиката натрия добавить равный объем концентрированной серной кислоты. Получается студенистый осадок кремневой кислоты H_2SiO_3

Составить уравнения реакций.

Опыт №9. Действие CO_2 на соли кремневой кислоты.

В пробирку с 1-2 мл. раствора силиката натрия (или калия) пропустить оксид углерода(IV) из аппарата Киппа.

Наблюдается выделение геля кремневой кислоты. Сделать вывод о силе угольной и кремневой кислот.

Составить уравнения реакций.

Опыт №10. Получение солей кремневой кислоты.

В пять пробирок с растворами солей (1-2мл.) меди (CuSO_4), никеля (NiSO_4), кобальта (CoCl_2), марганца (MnSO_4), свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) прилить по 1-2 мл. раствора силиката натрия (или калия). Наблюдается выпадение осадков силикатов меди, никеля, кобальта, марганца, свинца.

Составить уравнения реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ. НЕМЕТАЛЛЫ. АЗОТ, СЕРА, ГАЛОГЕНЫ.

Перед выполнением работы следует изучить свойства неметаллов по предлагаемой литературе.

Азот

Опыт №1. Получение аммиака и его свойства.

А) Хлорид аммония и гидроксид кальция в приблизительно равных объемах тщательно перемешать в фарфоровой чашке.

Полученную смесь всыпать в пробирку (до половины) и слегка нагреть. Собрать выделяющийся аммиак через газоотводную трубку в пробирку с водой (около 2/3 объема), закрыть пробирку пробкой и сохранить для следующего опыта.

Б) Содержимое пробирки с аммиачным раствором разлить пополам в две пробирки. В одну добавить индикатор фенолфталеин. Отметить окраску раствора.

В другую - добавить несколько крупинок соли хлорида аммония и размешать раствор. Как изменилась окраска раствора?

В) Восстановительные свойства аммиака.

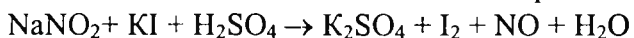
В три пробирки с растворами: бромной воды, перманганата калия и дихромата калия добавить по 3-5 капель 25%-го раствора аммиака. Пробирки с растворами нагреть до изменения их окраски.

Составить уравнения реакций.

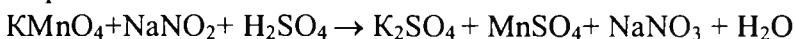
Опыт №2. Окислительно-восстановительные свойства азотистой кислоты и ее солей.

А) В пробирку с раствором нитрита натрия (NaNO_2) приливают равный объем разбавленной серной кислоты. Раствор окрашивается в голубой цвет от присутствия N_2O_3 или в зеленый - от одновременного присутствия N_2O_3 и NO_2

Б) В пробирку с 1-2 мл. раствора йодида калия, подкисленному серной кислотой, приливают немного раствора нитрата натрия. Чем объясняется окрашивание жидкости в коричневый цвет? Происходит окислительно-восстановительная реакция:



В) В пробирку с разбавленным раствором перманганата калия (KMnO_4), подкисленному серной кислотой, прилить немного раствора нитрита натрия. Чем объясняется обесцвечивание раствора?



Укажите, какую роль играет NaNO_2 в данной реакции и в предыдущей. Составьте электронный баланс к обеим реакциям и расставьте коэффициенты в уравнениях реакций.

Опыт №3. Окисление металлов азотной кислотой (под тягой!)

В две пробирки с 1-2 кусочками меди добавить по 1 мл разбавленной и концентрированной азотной кислоты

(отдельно в каждую). Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.

Сера

Опыт №4. Получение пластической серы.

В пробирку поместить 1-2 г. порошка серы и осторожно нагревать, все время встряхивая. Когда вся сера расплавится и начнет закипать, осторожно, тонкой струйкой вылить ее в стакан с водой. Получается пластическая сера, которая постепенно будет переходить из аморфной в кристаллическую.

Опыт №5. Сероводород и его свойства.

А) Получение сероводорода.

В пробирку с несколькими кусочками сернистого железа (FeS) добавить несколько капель соляной кислоты. Быстро закрыть пробкой с отводной трубкой и опустить ее в пробирку с водой. Раствор сохранить. Проверить кислотность раствора лакмусовой бумажкой.

Б) Восстановительные свойства сероводорода.

В две пробирки с растворами: перманганата калия - в одной и дихромата калия - в другой, подкисленными серной кислотой, добавить по каплям сероводородную воду, полученную в предыдущем опыте.

Написать уравнения реакций, учитывая, что MnO_4^- -ион переходит в ион Mn^{2+} , а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - в 2Cr^{3+} -ион.

Опыт №6. Получение малорастворимых сульфидов.

В пять пробирок с 1-2 мл. растворов солей: ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 добавить по каплям раствор сульфида натрия (Na_2S). Наблюдается выпадение осадков: сульфидов цинка, свинца, кадмия, меди и никеля. Отметьте их цвет. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Галогены

Опыт №7. Получение хлора, брома и йода (под тягой!)

А) В пробирку с несколькими кристалликами перманганата калия добавляют концентрированную соляную кислоту. Наблюдается выделение газа-хлора. Обратите внимание на цвет газа.

Б) В сухую пробирку с несколькими кристалликами бромид натрия и двуокиси марганца MnO_2 (перемешивают, встряхивая) добавляют осторожно по каплям концентрированную серную кислоту. Обратите внимание на цвет выделяющихся паров брома.

В) Смешивают в ступке 1г. йодистого калия и 1г. двуокиси марганца. Смесь пересыпают в фарфоровый тигель и смачивают ее несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Покрывают тигель часовым стеклом и наливают холодную воду.

Тигель слегка нагревают на асбестовой сетке. Что наблюдается?

Кристаллики йода собирают шпателем в сухую пробирку и сохраняют.



Опыт №8. Вытеснение одних галогенов другими из соединений.

А) В пробирку с раствором бромистого натрия ($NaBr$) наливают немного хлорной воды. Хорошо взбалтывают. Каплю полученного раствора наносят на пропитанную крахмалом и раствором KI бумажку. На что указывает посинение бумажки?

Б) В две пробирки с раствором йодида калия добавляют понемногу в одну- хлорную, в другую- бромную воду. Что наблюдается ? Составьте уравнения реакций.

Опыт №9. Определение ионов хлора, брома и йода (Cl^- , Br^- , I^-)

А) В три пробирки с растворами солей: $NaCl$, $NaBr$, NaI прилейте по каплям раствор $AgNO_3$. Что наблюдается?

Б) В пробирку с 1мл. йодной воды прилейте несколько капель свежеприготовленного раствора крахмала. Что наблюдается? Составьте уравнение реакций опыта А.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 19. СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТАЛЛЫ. АЛЮМИНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ.

Со свойствами основных металлов IIIA и IVA подгрупп периодической системы алюминия, олова и свинца можно ознакомиться в предлагаемой литературе.

Алюминий

Опыт №1. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами.

В три пробирки положить по 1-2 кусочка металлического алюминия и добавить в первую - соляную кислоту, во вторую концентрированную азотную кислоту, а в третью - раствор щелочи.

В первой и в третьей пробирках наблюдается выделенного газа водорода, а во второй- реакция протекает только при нагревании (под тягой!) с выделением NO_2 .

Опыт №2. Восстановительные свойства алюминия

В пробирку с 1мл. раствором KMnO_4 , подкисленным 1 мл. серной кислоты, добавить немного порошка алюминия. Наблюдается обесцвечивание раствора с образованием ионов Mn^{2+} .

Составить уравнение ОВ реакции и расставить коэффициенты.

Опыт №3. Получение и свойства гидроксида Алюминия.

А) В пробирку с 1мл. раствора соли алюминия добавить по каплям раствор щелочи до появления белого осадка гидроксида алюминия.

Б) Осадок разделить на две части и проверить его взаимодействие с растворами кислот (HCl или H_2SO_4) и щелочи (избыток).

Составить уравнения реакций.

Олово, свинец

Опыт №4. Взаимодействие олова и свинца с кислотами и щелочами.

А) В две пробирки с кусочками олова и свинца добавить немного соляной кислоты (с оловом) и концентрированной азотной кислоты (со свинцом). Слегка нагреть пробирки (под тягой!) до выделения газов.

Б) В две пробирки с кусочками олова и свинца добавить по 1 мл. раствора щелочи. Слегка нагреть до выделения газа.

Составить уравнения реакций.

Опыт №5. Получение и свойства гидроксидов олова и свинца.

А) В две пробирки с растворами солей олова (SnCl_2) и свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) добавить по каплям раствор щелочи до образования осадков.

Б) Осадки разделить на две части и проверить их амфотерность.

Составить уравнения реакций.

Опыт №6. Получение оловянных кислот и их свойства.

А) Получение $\alpha\text{-H}_2\text{SnO}_3$.

В пробирку с 1мл. раствора SnCl_4 по каплям добавить раствор аммиака до выпадения осадка $\alpha\text{-H}_2\text{SnO}_3$. Осадок взбалтывают, разделяют на две части и проверяют его амфотерность концентрированными растворами кислоты и щелочи.

В) Получение $\beta\text{-H}_2\text{SnO}_3$ (под тягой!)

Кусочек олова кладут в фарфоровую чашку и растворяют в концентрированной азотной кислоте при нагревании. Образуется белый осадок ($\beta\text{-H}_2\text{SnO}_3$). Осадок переносят в две пробирки и

проверяют его растворимость в кислотах и щелочах. Происходит ли растворение осадка? Почему?

Составьте уравнения реакций.

Опыт №7. Восстановительные свойства соединений олова (II) и свинца (II).

А) В пробирку с 1 мл. раствора соли олова (II) добавить избыток раствора щелочи до образования $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$. К полученному соединению добавить немного нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Сначала образуется белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3$, который постепенно чернеет (образуется свободный висмут).

Б) В пробирку с 1 мл. раствора соли свинца (II) добавить избыток щелочи. К полученному $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ добавить воды до удвоения объема и прилить 1-2 мл. пероксида водорода. Образуется осадок PbO_2 . Если осадок не образуется, пробирку нагреть.

Составить уравнения реакций

Опыт №8. Получение нерастворимых солей олова и свинца.

А) В пробирку с раствором соли олова (II) добавить по каплям раствор сульфида натрия (или H_2S). Образуется осадок серого цвета SnS .

Б) В три пробирки с растворами солей свинца (II) добавить по каплям растворы: H_2SO_4 , K_2CrO_4 и Na_2S . Во всех пробирках образуются осадки: PbSO_4 , PbCrO_4 , PbS . Отметьте цвет осадков.

Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт №9. Получение комплексного соединения свинца.

В пробирку с несколькими каплями соли свинца (II) добавить сначала по каплям раствор KI . Образуется осадок PbI_2 . При добавлении избытка KI осадок растворяется вследствие образования комплексного соединения $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$.

Составьте уравнения реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ. МЕДЬ, ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ.

Со свойствами d-элементов I и II групп периодической системы можно ознакомиться в предлагаемой учебной литературе.

Медь

Опыт №1. Взаимодействие меди с кислотами-окислителями.

В две пробирки с кусочками меди добавить по 1 мл. концентрированных серной и азотной кислот (под тягой!). Какие газы выделяются?

Опыт №2. Получение гидроксида и оксида меди (II).

В пробирку с раствором меди (II) добавить по каплям раствор щелочи до образования осадка гидроксида меди(II). Отметить цвет осадка. Взболтать осадок и разделить на три части. В двух пробирках проверить амфотерность $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а третью нагреть до кипения. Почему изменился цвет осадка?

Составить уравнения реакций.

Опыт №3. Получение и свойства комплексной соли меди(II).

В пробирку с 1мл. раствора соли меди(II) добавить по каплям раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка основной соли. Какой цвет имеет комплексный ион?

Составить уравнение диссоциации образовавшейся комплексной соли и доказать, что в растворе этой соли имеются сульфат ионы (с помощью соли бария).

Цинк, кадмий, ртуть.

Опыт №4. Взаимодействие цинка с кислотами и щелочами.

В четыре пробирки с кусочками цинка добавить по 1мл. растворы соляной, серной и азотной кислот и щелочи. Слегка нагреть пробирки (под тягой!).

Составить уравнения реакций.

Опыт №5. Получение гидроксидов цинка, кадмия и ртути и их свойства.

В три пробирки с растворами солей цинка, кадмия и ртути(II) добавить раствор щелочи до образования осадков гидроксидов цинка, кадмия и оксида ртути(II) (гидроксид ртути(II) не устойчив). Отметить цвет осадков.

Доказать амфотерность гидроксида цинка.

Опыт №6. Получение сульфидов цинка, кадмия и ртути.

В три пробирки с растворами солей цинка, кадмия и ртути(II) добавить по каплям раствор сульфида натрия (или аммония). Наблюдается образование осадков ZnS , CdS , HgS . Отметьте цвет осадков. Проверить растворимость их в растворе кислоты (под тягой!).

Опыт №7. Комплексные соединения цинка, кадмия и ртути.

А) В две пробирки с растворами солей цинка и кадмия добавить по каплям раствор аммиака до образования осадков гидроксидов цинка и кадмия. Добавить в каждую пробирку избыток раствора аммиака до растворения осадков и образования тетрааммиакатов цинка и кадмия.

Б) В пробирку с раствором соли ртути (II) добавить по каплям свежеприготовленный раствор KI. Получающийся осадок HgI_2 растворяется в избытке йодида калия с образованием комплексной соли $K_2[HgI_4]$. Отметьте цвет осадка и комплексной соли.

Составьте уравнения реакций.

Опыт №8. Гидролиз солей цинка, кадмия и ртути.

В трех пробирках растворить по несколько крупинок солей цинка, кадмия и ртути. Испытать лакмусовой бумагой (или нейтральным раствором лакмуса) реакцию среды. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей и указать pH среды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ. ХРОМ, МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО.

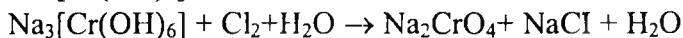
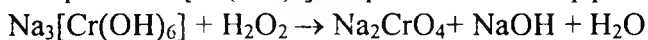
Свойства d-элементов VI, VII и VIII групп периодической системы рассмотрены в предлагаемой учебной литературе.

Опыт №1. Получение гидроксида хрома(III) и его свойства.

А) В пробирку с раствором соли хрома(III) добавить по каплям раствор щелочи до образования осадка. Отметить цвет осадка. Разделить осадок на две части.

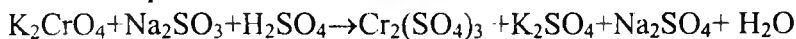
Б) Проверить амфотерность гидроксида хрома(III) растворами кислоты и щелочи.

В) Избыток щелочи в пробирке от опыта Б разделить на две части. К одной части добавить 1-2 мл. раствора пероксида водорода H_2O_2 , а к другой - столько же хлорной (или бромной) воды. Цвет раствора в обеих пробирках изменяется на желтый. Опыты можно провести и с другими окислителями: KClO_3 , KMnO_4 , NaNO_3 и др. Составить уравнения реакций окисления гидрокси-хроматов $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и расставить коэффициенты:



Опыт №2. Окислительные свойства хроматов и ди-хроматов.

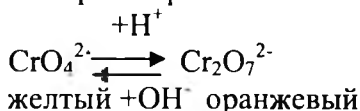
В две пробирки с растворами солей хромата калия K_2CrO_4 и дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавить немного кислоты (H_2SO_4) и 1мл. свежеприготовленного восстановителя (FeSO_4 , KNO_2 , Na_2S или Na_2SO_3). Обратите внимание на изменение цвета растворов вследствие образования иона Cr^{3+} :



Расставить коэффициенты в уравнении ОВ реакции на основании электронного баланса.

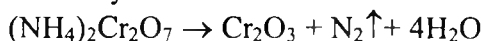
Опыт №3. Превращение хроматов в дихроматы и обратно.

В две пробирки с растворами хромата и дихромата калия добавить по каплям раствор серной кислоты и щелочи. Наблюдать изменение окраски растворов:



Опыт №4. Разложение дихромата аммония (реакция вулкана).

Насыпать немного (горкой) кристаллов дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на асбест или кафельную плитку. Поджечь лучинку (или спичку) и внести ее вниз горки до воспламенения смеси. Реакция сопровождается увеличением объема и пламенем, что создает видимость мини вулкана.



Полученный зеленого цвета Cr_2O_3 можно проверить на амфотерность (с концентрированными растворами кислоты и щелочи при нагревании).

Марганец

Опыт №5. Получение и свойства гидроксида марганца (II)

А) В пробирку с раствором соли марганца(II) добавить по каплям раствор щелочи до выпадения осадка.

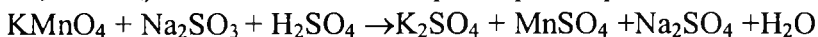
Б) Разделить осадок (предварительно взболтав его) на три части: в первую добавить несколько капель пероксида водорода, во вторую - бромной воды, а третью оставить на воздухе (изредка встряхивать). Что наблюдается? Отметить цвет осадков.

Составить уравнения реакций, электронный баланс для ОВР.

Опыт №6. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах.

В три пробирки с раствором перманганата калия добавить по каплям: в одну- разбавленную серную кислоту, в другую - воду, а в третью- щелочь. В каждую пробирку влить понемногу

свежеприготовленный раствор восстановителя Na_2SO_3 (или FeSO_4 , NaNO_2). Как изменяется окраска растворов?



Составить электронный баланс и расставить коэффициенты в ОВ реакциях.

Железо

Опыт №7. Восстановительные свойства металлического железа.

В три пробирки с кусочками железа (можно проволоку, скрепку, гвоздь) добавить понемногу: в первую и вторую - разбавленные растворы соляной и азотной кислот, а в третью - раствор сульфата меди. Что наблюдается?

Составьте уравнения реакций.

Опыт №8. Получение и свойства гидроксидов железа (II) и (III).

В пробирки с растворами солей железа (II) и (III) добавить по каплям раствор щелочи до образования осадков.

Проверить отношение осадков к разбавленной соляной кислоте и избытку концентрированного раствора щелочи (нагревание). Какими свойствами обладает гидроксид железа (III)? Составьте уравнения реакций.

Опыт №9. Восстановление иона железа (III).

В пробирку с растворами соли железа (III) $-\text{FeCl}_3$ прилить по каплям раствор йодида калия. Что наблюдается?

Составьте уравнение ОВ реакции.

Опыт №10. Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} .

А) В пробирку с растворами соли железа (II) прилить 1-2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрата (III) калия. Образуется синий осадок.

Б) В две пробирки с растворами соли железа (III) прилить: в первую - 1-2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрата (II) калия, а во вторую - 1-2 капли NH_4SCN (или KSCN) - роданина

аммония (или калия). В первой пробирке образуется осадок, а во второй - раствор окрасится.

Составьте уравнения реакций.

Опыт №11. Гидролиз солей хрома, марганца, железа.

В четыре пробирки с водой (1-2 мл.) добавить по несколько крупинок солей хрома(III), марганца(II), железа (II) и(III) до их растворения, а затем опустить лакмусовую бумагу в каждую пробирку. Отметить цвет растворов.

Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и указать pH среды.

Приложение

Таблица 1

Некоторые важнейшие физические постоянные

Постоянная	Численное значение
1.Скорость света в вакууме, с	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
2.Постоянная Планка, h	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
3.Постоянная Авогадро, N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
4.Постоянная Фарадея, F	$9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль
5.Газовая постоянная, R	8,31 Дж/(моль·К)
6.Заряд электрона, e	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
7.Масса покоя электрона	$1,109 \cdot 10^{-31}$ кг
8.Атомная единица массы	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
9.Абсолютный нуль темп-ры	-273,15°С
10.Молярный объем идеального газа при н.у.	22,4л или $22,4 \cdot 10^{-3}$ м ³ /моль
11.Масса протона, P	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг
12.Заряд протона	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл
13.Масса нейтрона, n	$1,66 \cdot 10^{-27}$ кг

Таблица 2

Относительная электроотрицательность элементов

(по Полингу)

Li-1,0	Be-1,5	B-2,0	C-2,5	N-3,0	O-3,5	H-2,1
Na-0,9	Mg-1,2	Al-1,5	Si-1,8	P-2,1	S-2,5	F-4,0
K-0,8	Ca-1,0	Ga-1,8	Ge-1,8	As-2,0	Se-2,4	Cl-3,0
	Sr-0,99	In-1,5	Sn-1,8		Te-2,1	Br-2,8
			Pb-1,8			I-2,8
						At-2,2

Таблица 3

Давление насыщенного водяного пара

Тем-ра °C	Давление кПа мм.рт.ст.		Тем-ра °C	Давление кПа мм.рт.ст.	
13	1,49	11,2	22	2,64	19,8
14	1,58	11,9	23	2,81	21,1
15	1,68	12,6	24	2,99	22,4
16	1,81	13,6	25	3,17	23,8
17	1,93	14,5	26	3,36	25,2
18	2,07	15,5	27	3,56	26,7
19	2,20	16,5	28	3,75	28,1
20	2,33	17,5	29	3,97	29,8
21	2,49	18,7	30	4,21	31,6

Ряд напряжения:

$\text{Li}^+ \text{K}^+ \text{Cs}^+ \text{Ba}^{2+} \text{Sr}^{2+} \text{Ca}^{2+} \text{Na}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Sc}^{3+} \text{Be}^{2+} \text{Al}^{3+} \text{Ti}^{2+} \text{Mn}^{2+} \text{V}^{2+}$
 $\text{Zn}^{2+} \text{Cr}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Cd}^{2+} \text{Co}^{2+} \text{Ni}^{2+} \text{Mo}^{3+} \text{Sn}^{2+} \text{Pb}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{H} \text{Sb}^{3+} \text{Bi}^{3+} \text{Cu}^{2+}$
 $\text{Hg}^{2+} \text{Ag}^+ \text{Pt}^{2+} \text{Au}^{3+}$

Таблица 4

Область перехода некоторых индикаторов

Индикатор	Область перехода, pH	Изменение окраски
1. Метилоранж	3,1-4,4	Розовая-желтая
2. Лакмус	5,0-8,0	Красная-синия
3. Фенолфталеин	8,0-10,0	Бесцветная-малиновая
4. Ализарин желтый	10,0-12,0	Желтая-оранжевая
5. Индигокар-мин	12,0-14,0	Голубая-желтая

Названия некоторых кислот и их солей

Кислота		Общее название Солей
Название	Формула	
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Азотная	HNO_3	Нитраты
Бромоводородная	HBr	Бромиды
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$	Дихроматы
Йодоводородная	HI	Йодиды
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Перманганаты
Роданистоводородная	HSCN	Роданиды
Сероводородная	H_2S	Сульфиды
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Серная	H_2SO_4	Сульфаты
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосульфаты
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфаты
Фтороводородная	HF	Фториды
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлориды
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хроматы
Цианистоводородная	HCN	Цианиды

Таблица 6

Растворимость оснований и солей в воде

Ионы	OH ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
K ⁺	Р	р	р	р	р	р	Р	р	р	р
Na ⁺	Р	р	р	р	р	р	Р	р	р	р
NH ₄ ⁺	Р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Ba ²⁺	Р	р	р	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	М	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	Н	р	р	н	р	н	н	н	р	р
Al ³⁺	Н	р	—	—	р	н	—	н	р	р
Cr ³⁺	Н	р	—	—	р	н	—	н	р	р
Fe ²⁺	Н	р	н	н	р	н	н	н	р	р
Fe ³⁺	Н	р	—	—	р	н	н	н	р	р
Mn ²⁺	Н	р	н	н	р	н	н	н	р	р
Zn ²⁺	Н	р	н	н	р	н	н	н	р	р
Ag ⁺	—	н	н	н	н	н	н	н	р	м
Hg ⁺	—	н	н	н	м	н	н	—	р	м
Hg ²⁺	—	р	н	н	р	н	н	—	р	р
Cu ²⁺	Н	р	н	н	р	н	н	Н	р	р
Pb ²⁺	Н	м	н	н	н	н	н	Н	р	р
Bi ³⁺	Н	—	н	н	р	н	н	—	р	р
Sn ²⁺	Н	р	н	—	р	н	—	—	—	—

Примечание: р- растворим., н- нерастворим., м- малорастворим.

Таблица 7

Произведение растворимости малорастворимых
веществ при 25°C

№ n/n	Вещество	ПР	№ n/n	Вещество	ПР
1.	AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	21.	FeS	$5 \cdot 10^{-8}$
2.	AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	22.	Mg(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-11}$
3.	Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	23.	MgS	$2 \cdot 10^{-15}$
4.	AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	24.	Mn(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-13}$
5.	AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	25.	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
6.	Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	26.	Ni(OH) ₂	10^{-15}
7.	Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	27.	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
8.	AgJ	$1,1 \cdot 10^{-6}$	28.	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
9.	BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	29.	PbJ ₂	$8 \cdot 10^{-9}$
10.	BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-12}$	30.	Pb(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$
11.	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	31.	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
12.	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	32.	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
13.	CaSO ₄	$1 \cdot 10^{-5}$	33.	SnS	$1 \cdot 10^{-26}$
14.	CdS	$1 \cdot 10^{-29}$	34.	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
15.	Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$	35.	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
16.	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$	36.	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
17.	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	37.	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
18.	FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$			
19.	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$			
20.	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$			

Таблица 8

Константа диссоциации некоторых слабых
электролитов ($t=25^{\circ}\text{C}$)

№№ n/n	Вещество	K_d
1.	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
2.	H_2S	$K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2=1,1 \cdot 10^{-4}$
3.	H_2SiO_3	$K_1=1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2=2 \cdot 10^{-13}$
4.	H_2SO_3	$K_1=6,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$
5.	HNO_2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
6.	HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
7.	H_3BO_3	$K_1=1,7 \cdot 10^{-10}$
8.	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
9.	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
10.	H_3PO_4	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1,3 \cdot 10^{-12}$
11.	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
12.	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
13.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3=1,4 \cdot 10^{-9}$
14.	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1=4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$
15.	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$
16.	H_2CO_3	$K_1=4,4 \cdot 10^{-7}$
17.	H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$

Таблица 9

Зависимость плотности от концентрации раствора
(плотность, г/см³, t=20°C)

%	KOH	NaOH	NaCl	MgSO ₄	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ CO ₃
2	1,017	1,021	1,013	1,018	1,015	1,012	1,008	1,019
4	1,033	1,043	1,027	1,039	1,032	1,025	1,018	1,040
6	1,049	1,065	1,041	1,060	1,049	1,038	1,028	1,061
8	1,065	1,087	1,056	1,082	1,066	1,062	1,038	1,082
10	1,083	1,009	1,071	1,104	1,084	1,066	1,047	1,103
12	1,108	1,137	1,086	1,126	1,102	1,080	1,057	1,124
14	1,126	1,153	1,101	1,148	1,120	1,095	1,068	1,146
16	1,144	1,175	1,116	1,172	1,139	1,109	1,078	—
18	1,165	1,197	1,132	1,196	1,158	1,124	1,088	—
20	1,183	1,219	1,148	1,220	1,174	1,139	1,098	—
22	1,206	1,241	1,164	1,245	1,197	1,155	1,108	—
24	1,225	1,263	1,180	1,270	1,218	1,170	1,119	—
26	1,246	1,285	1,197	—	1,238	1,186	1,129	—
28	1,267	1,306	—	—	—	1,202	1,139	—
30	1,288	1,328	—	—	—	1,219	1,149	—
32	1,308	1,349	—	—	—	1,235	1,159	—
34	1,330	1,370	—	—	—	1,252	1,169	—
36	1,355	1,390	—	—	—	1,268	1,179	—
38	1,373	1,410	—	—	—	1,286	1,189	—
40	1,395	1,430	—	—	—	1,303	1,198	—
42	1,417	1,449	—	—	—	1,321	—	—
44	1,445	1,469	—	—	—	1,338	—	—
46	1,464	1,487	—	—	—	1,357	—	—
48	1,486	1,507	—	—	—	1,376	—	—
50	1,510	1,525	—	—	—	1,395	—	—
54	—	—	—	—	—	1,477	—	—
58	—	—	—	—	—	1,477	—	—
60	—	—	—	—	—	1,498	—	—

Константы нестойкости комплексных ионов

№№ п/п	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$
1.	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
2.	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$
3.	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2 \cdot 10^{-11}$
4.	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
5.	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$
6.	$[\text{Cd}(\text{CN})_2]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$
7.	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-8}$
8.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$
9.	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-13}$
10.	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
11.	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
12.	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
13.	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-3}$
14.	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
15.	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-16}$
16.	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-30}$
17.	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
18.	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
19.	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
20.	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$

Таблица 11

Стандартные энтальпии образования ΔH°_{298} ,
 энтропии S°_{298} и энергии Гиббса ΔG°_{298}

Вещество		ΔH°_{298} кДж/моль	S°_{298} Дж/моль·К	ΔG°_{298} кДж/моль
1.	CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
2.	C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
3.	C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
4.	C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7
5.	C ₂ H ₅ OH(ж)	-277,6	160,7	-174,8
6.	C ₆ H ₁₂ O ₆	-1273,0	—	-919,5
7.	Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
8.	CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
9.	CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
10.	CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
11.	CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
12.	Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
13.	Cl ₂ (г)	0	222,9	0
14.	CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
15.	FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
16.	Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
17.	H ₂ (г)	0	130,5	0
18.	HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
19.	HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
20.	H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
21.	H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
22.	H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
23.	NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
24.	N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
25.	NO (г)	90,3	210,6	86,6
26.	NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
27.	SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
28.	SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2

Таблица 12

Степень гидролиза солей (0,1М растворах при 25°C)

№№ n/n	Соль	Степень гидролиза, %
1.	NH_4Cl	0,007
2.	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5
3.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0
4.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,5
5.	Na_2SO_3	0,13
6.	CH_3COONa	0,007
7.	Na_3PO_4	34,0
8.	Na_2HPO_4	0,13
9.	NaH_2PO_4	0,0004
10.	Na_2CO_3	4,0
11.	NaHCO_3	0,005
12.	Na_2S	99,0
13.	NaHS	0,1
14.	NaClO	0,18
15.	KCN	1,2
16.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5
17.	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	40,0
18.	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	32,0

Таблица 13

Ряд стандартных электродных потенциалов

Электрод		E°, В	Электрод		E°, В
Окислен- ная форма	Восстанов- ленная форма		Окислен- ная форма	Восстанов- ленная форма	
Li ⁺	Li	-3,05	Cd ²⁺	Cd	-0,40
K ⁺	K	-2,93	Co ²⁺	Co	-0,28
Ba ²⁺	Ba	-2,91	Ni ²⁺	Ni	-0,25
Ca ²⁺	Ca	-2,87	Sn ²⁺	Sn	-0,14
Na ⁺	Na	-2,71	Pb ²⁺	Pb	-0,13
Mg ²⁺	Mg	-2,36	2H ⁺	H ₂	0
Al ³⁺	Al	-1,66	Cu ²⁺	Cu	0,34
Mn ²⁺	Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺	2Hg	0,79
Zn ²⁺	Zn	-0,76	Ag ⁺	Ag	0,80
Cr ³⁺	Cr	-0,74	Pt ²⁺	Pt	1,20
Fe ²⁺	Fe	-0,44	Au ³⁺	Au	1,50

Таблица 14

Масса 1л некоторых газов при нормальных условиях, г

Вещество	Масса
1. Азот	1,2504
2. Водород	0,08987
3. Воздух	1,2930
4. Оксид углерода (IV)	1,9768
5. Кислород	1,4290
6. Оксид азота (II)	1,3402
7. Оксид углерода (II)	1,2504
8. Сероводород	1,5392

Таблица 15

Десятичные приставки к названиям единиц

Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение приставки	Множитель, на который умножается единица	Приставка	Обозначение приставки
10^{12}	тера	т	10^{-1}	деци	д
10^9	гига	Г	10^{-2}	санتي	с
10^6	мега	М	10^{-3}	милли	м
10^3	кило	к	10^{-6}	микро	мк
10^2	гекто	г	10^{-9}	нано	н
10	дека	да	10^{-12}	пико	п

Таблица 16

Греческий алфавит

Написание букв	Название букв	Написание букв	Название букв
Αα	альфа	Νν	ни (ню)
Ββ	бета	Ξξ	кси
Γγ	гамма	Οο	омикрон
Δδ	дельта	Ππ	пи
Εε	эпсилон	Ρρ	ро
Ζζ	зета	Σσ	сигма
Ηη	эта	Ττ	тау
Θθ	тета	Υυ	ипсилон
Ιι	иота	Φφ	фи
Κκ	каппа	Χχ	хи
Λλ	ламбда	Ψψ	пси
Μμ	ми (мю)	Ωω	омега

Рекомендуемая литература

1. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М., ВШ, 1998 г.
2. Я.А. Угай. Общая химия. 1984 г., Неорганическая химия М., ВШ, 1987 г.
3. Общая химия. Под редакцией Е.М. Соколовской и Л.С. Гузей. М., МГУ, 1989 г.
4. Н.Л. Глинка. Общая химия. Л., Химия. 1986 г.
5. Б.В. Некрасов. Основы общей химии. т. 1,2. М., Химия, 1990 г.
6. Н.Н.Павлов. Неорганическая химия М., ВШ, 1986 г.
7. Ф.Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы современной химии. М., Мир, 1979 г.
8. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. М., Мир, 1975 г.
9. Р.Дикерсон и др. Основные законы химии, т. 1,2. М., Мир, 1982 г.
10. Б.Д.Степин, А.А.Цветков. Неорганическая химия М., ВШ, 1995 г.
11. Н.В.Коровин. Общая химия – М.: Высшая школа, 200, 2002, 2003
12. Химический энциклопедический словарь. /Под ред. И.Л. Кнунянца/. – М.: Советская энциклопедия, 1983
13. К. Хаускрофт, Э. Констебл. Современный курс общей химии. Т.1,2. – М.: Мир, 2002
14. Н.В. Коровин, Э.М. Мингулина, Н.Г. Рыжова. Лабораторные работы по химии. – М.: Высшая школа, 2001
15. М.М.Агагусейнова. Общая и неорганическая химия. Баку, 2002 г.
16. М.М.Агагусейнова, Н.Э.Джаббарова. Координационные соединения переходных металлов в катализе (монография). Баку, 2006 г.
17. М.М.Агагусейнова, Г.Ф.Аскеров, В.И.Кулиев. Общая и неорганическая химия. Баку, 2006 г.
18. М.М.Агагусейнова, С.Г. Алиев, Н.И. Салманова. Неорганическая химия. Баку, 2007 г.
19. М.М.Агагусейнова, С.Г.Алиев. Общая химия. Баку, 2009 г.