

Томский политехнический университет
Факультет естественных наук и математики
Кафедра «Общая и неорганическая химия»



Стась Н. Ф.

ХИМИЯ

**Лекции для студентов факультета
автоматики и вычислительной техники
(АВТФ)**

Томск 2009

Уважаемые студенты АВТФ!

В Большой химической аудитории им Г.Н. Ходалевица (БХА) вы слушаете лекции по химии. Химия – естественная наука, изучение которой в технических университете обязательно всеми студентами. Ваш лектор по химии – **Стась Николай Фёдорович**.

Весь материал химии состоит из 3-х разделов и 12 тем. Число лекций (12) и тем (12) одинаковое, но это не означает, что каждой теме соответствует одна лекция. Сложная тема 5 (Химическая связь) читается на двух лекциях, а темы 2 (Классификация и номенклатура неорганических соединений) и 3 (Окислительно-восстановительные реакции) – на одной лекции, поскольку по теме 2 проводятся в начале семестра практическое и лабораторное занятие, а по теме 3 – лабораторное. На лекции (это вторая лекция) рассматривается только более сложная тема «Окислительно-восстановительные реакции». Три темы раздела «Растворы» я «укладываю» в две лекции, учитывая практические и лабораторные занятия, но сложной теме «Электрохимические процессы» посвящено две лекции.

В начале каждой лекции приводится перечень знаний, умений и навыков, которым должны овладеть студенты и который контролируется на рубежном контроле и экзамене, а по ходу лекций приводятся примеры задач и упражнений, которые способствуют усвоению теоретического материала. **В лекциях имеются пропуски, которые необходимо заполнить при проработке материала по учебникам и учебным пособиям**

ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет химии

Человека окружает огромный мир разнообразных веществ и явлений. Естественные науки изучают этот мир и закономерности происходящих в нем явлений.

Природные явления и технические процессы подразделяются на физические и химические. В физических явлениях и процессах вещества не изменяют своего состава; в химических процессах из одних веществ образуются другие вещества с другими свойствами. Химические процессы называются химическими реакциями.

Химия изучает состав, строение и свойства веществ, закономерности химических реакций и явления, которыми они сопровождаются.

Химические вещества и химические реакции используются в металлургии, энергетике, химических источниках электроэнергии, в медицине, при приготовлении продуктов питания, на транспорте, в сельском хозяйстве, в быту и т.д. Химия вносит большой вклад в решение самых главных проблем человечества: получение новых веществ, энергетика, продовольственная и экологические проблемы. Поэтому каждый специалист, работающий в сфере материального производства, должен знать основы химии.

2. Организация занятий по химии

На АВТФ химия изучается во втором семестре. Планируемое время изучения: 1) лекции – 24 ч (12 лекций), 2) практические занятия – 8 ч (4 занятия), 3) лабораторный практикум – 8 ч (4 занятия). Общее время аудиторных занятий – 40 ч. Такое же время (40 ч) студенты должны работать самостоятельно. Таким образом, на изучение химии учебным планом отводится 80 ч.

Тексты читаемых лекций имеются в Интернете на сайте НТБ ТПУ, адрес для поиска:

Сайт ТПУ → НТБ → электронный каталог → Стась → Материалы → Ресурс

Вы должны найти лекции, скачать, распечатать, сделать удобный переплёт.

Для практических и лабораторных занятий надо иметь одну общую тетрадь из 24 листов.

Самостоятельная работа заключается в проработке лекций, подготовке к занятиям и выполнении индивидуального домашнего задания (ИДЗ). ИДЗ состоит из 30 задач, которые выдаются все сразу на весь семестр, а проверка проводится частями на групповых занятиях: лабораторных, практических. Для выполнения ИДЗ должна быть отдельная тетрадь на 30 листов.

Весь материал химии, который необходимо изучить и усвоить, разделён на 3 раздела (или, как принято сейчас говорить, модуля), 12 тем и 100 целевых установок (элементов содержания). Все они приведены в лекциях.

Это программа изучения химии, которую надо непременно выполнить!

Обучение без контроля не имеет смысла, поэтому ваша учебная работа будет постоянно контролироваться. Применяются следующие виды контроля.

1. На каждом практическом занятии ведётся индивидуальный опрос.
2. На каждом лабораторном занятии проводится тестовый контроль.
3. В конце каждой лекции проводится также тестовый контроль.
4. В индивидуальном задании студент должен объяснить решение каждой задачи.
5. После изучения раздела – рубежный контроль, всего их три: РК–1, РК–2, РК–3. Рубежный контроль проводится во внеаудиторное время Центром оценки качества обучения (ЦОКО).
6. После окончания учебного процесса – итоговый зачёт по всему материалу.

Работа студента в семестре учитывается по рейтинговой системе. Вот её показатели:

- 1) лекции – 120 баллов (10 б за каждую лекцию).
- 2) практические занятия – 40 баллов (10 б за каждое занятие).
- 3) лабораторные работы – 40 баллов.
- 4) домашнее задание (30 задач) – 150 баллов (каждая задача оценивается 5 б).
- 6) рубежный контроль – $3 \cdot 100 = 300$ баллов.

Итого – **650** баллов. Допуск к экзамену – не менее **400** баллов (60%) при полностью выполненном учебном плане и **положительных оценках за все три рубежных контроля.**

Учебный процесс идёт согласно учебно-методической карте, в которой указано в кратком виде всё, что проводится по дисциплине на каждой неделе.

3. Учебно-методическая карта изучения химии

Дисциплина	Химия	Число недель – 17
Кафедра	Общей и неорганической химии ЕНМФ	Лекции – 24 ч
Факультет, семестр, год	АВТФ, семестр 2 (зачёт), 2008/09 уч. г.	Практика – 8 ч
Группы	8А81, 8А82, 8280	Лабораторные работы – 8 ч
Лектор	Доц. Стась Н.Ф.	Итого аудит. занятий – 40 ч
		Самостоятельная работа – 40 ч

Неделя	Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия
1	Введение. АМУ и стехиометрия	АМУ и стехиометрия	–
2	Химические вещества и реакции	–	–
3	Строение атома	Концентрация растворов	–
4	Периодическая система	–	–
5	Химическая связь	Свойства растворов	–
6	Химическая связь	–	–
7	Основы хим. термодинамики	Строение атома, химическая связь	–
8	Основы химической кинетики	–	–
9	Химическое равновесие	–	Закономерности реакций
10	–	–	–
11	Образование растворов	–	ОВР
12	–	–	–
13	Свойства растворов	–	Титрование раствора
14	–	–	–
15	Реакции в растворах	–	Гидролиз солей –
16	–	–	–
17	Электрохимические процессы	–	Итоговая зачётная работа

4. Учебники и учебные пособия

1. Стась Н.Ф. Введение в химию: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 130 с.
2. Коровин Н.С. Общая химия: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа. 2002. – 558 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебник для вузов. Все годы издания, начиная с 1983 г.
4. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия: Учебник для вузов. – СПб.: Лань. 2000. – 480 с.
5. Суворов А.В., Никольский А.Б., Общая химия: Учебник для вузов. – СПб.: Химия. 1997. – 624 с.
6. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия. – Томск: изд. ТПУ, 2003. – 230 с.
7. Стась Н.Ф., Лисецкий В.Н. Задачи, вопросы и упражнения по общей химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 80 с.
8. Стась Н.Ф., Коршунов А.В. Решение задач по химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 180 с.
9. Стась Н.Ф., Плакидкин А.А., Князева Е.М. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.; М.: «Высшая школа», 2008. – 215 с.
10. Стась Н.Ф. Справочник по общей и неорганической химии. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 72 с.

В **электронном** читальном зале НТБ ТПУ размещены пособия 1, 7, 9, а также варианты индивидуальных домашних заданий по химии. Все пособия доступны с любого компьютера, если имеется вход на сайт ТПУ. Если персонального компьютера нет или нет выхода в Интернет, то в НТБ ТПУ имеется электронный читальный зал, в котором установлены компьютеры и работают консультанты. Адрес для поиска:

Сайт ТПУ → НТБ → электронный каталог → Стась → Материалы → Ресурс

На сервере ЕНМФ размещён электронный учебник по химии. Адрес: ТПУ → Интернет → Ресурсы → Сайты общеуниверситетские → Самостоятельная учебная деятельность студентов на платформе WebCT → Факультет естественных наук и математики → Химия.

Лекция 1.

МОДУЛЬ (РАЗДЕЛ) I. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Тема 1.

Атомно-молекулярное учение и стехиометрия

Целевые установки этой темы следующие.

1. Показывать знание законов атомно-молекулярного учения (сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, простых объемных отношений, Авогадро).
2. Проводить расчеты по соотношениям, которые связывают массу, объем (для газов), количество, молярную массу и молярный объем (для газов) вещества, вычислять состав вещества по его формуле.
3. Выполнять расчеты по газовым уравнениям, по уравнению Клапейрона–Менделеева, приводить объем газообразного вещества к нормальным условиям.
4. Устанавливать простейшие и истинные формулы газообразных соединений по их составу и относительной плотности по другому газу.
5. Проводить простые стехиометрические расчеты по уравнениям реакций: по известной массе (объему) одного вещества вычислять массы (объемы) остальных веществ, участвующих в реакции.
6. Проводить сложные стехиометрические расчеты: при избытке или недостатке вещества, при наличии примесей в веществе, при неполном выходе реакции вследствие её обратимости.
7. Знать закон эквивалентов, проводить расчеты по закону эквивалентов: вычислять эквивалентную и атомную массу химического элемента, используя закон эквивалентов и правило Дюлонга и Пти; вычислять эквивалентные массы кислот, оснований, солей и оксидов по уравнениям реакций.
8. Определять стехиометрическую валентность элементов по формулам соединений и записывать формулы соединений по известной стехиометрической валентности элементов.

План лекции.

1. Стехиометрические законы
2. Химические элементы
3. Простые и сложные вещества
4. Валентность
5. Формулы соединений
6. Структурные формулы
7. Атомные и молекулярные массы
8. Количество и молярная масса вещества
9. Молярный объем газа
10. Уравнение Клапейрона–Менделеева
11. Закон эквивалентов
12. Химические реакции
13. Стехиометрические расчеты
 - 13.1. Расчеты по формулам веществ
 - 13.2. Расчеты по уравнениям реакций
 - 13.3. Расчеты по закону эквивалентов
14. Способы определения атомной массы
15. Определение молекулярных масс соединений
16. Установление формул соединений

Для заполнения пропусков лучше всего использовать учебное пособие, указанное в списке первым (Стась Н.Ф. Введение в химию) или широко известное пособие Г.П. Хомченко для поступающих в вузы. В вузовских учебниках этого материала нет или он представлен очень кратко, поскольку изучается в школе. По этой теме проводится практическое занятие (АМУ и стехиометрия) и лабораторная работа (Определение эквивалентной и атомной массы металла).

Тема лекции – атомно-молекулярное учение и стехиометрия. Представление о том, что вещество состоит из отдельных очень малых неделимых частиц – атомов, возникло еще в Древней Греции (атомная гипотеза). Но научное обоснование этой гипотезы стало возможным лишь в конце 18 – начале 19 вв., когда при изучении химических и физических процессов стали использовать все более точные количественные методы исследования.

Основные положения атомно-молекулярного учения были сформулированы М.В. Ломоносовым (1741) в разработанной им **корпускулярной теории** строения вещества. Работы Ломоносова на многие десятилетия опередили свою эпоху, его корпускулярная теория не была понята и не была воспринята современниками. Но в конце 18-го и начале 19-го столетия были установлены закономерности, которые стали основой стехиометрии.

1. Стехиометрические законы

Стехиометрией называется *раздел химии, который изучает количественный состав веществ и количественные соотношения между взаимодействующими веществами*. Основой этого раздела химии являются стехиометрические законы: сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, объемных отношений и эквивалентов.

Закон сохранения массы: *масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции*. Этот закон сформулировал (1748) и экспериментально подтвердил (1756) Ломоносов. Независимо от него этот закон установил позже (1789) Лавуазье, который показал, что при химических реакциях сохраняется не только общая масса веществ, но и масса каждого из элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

Закон постоянства состава (Пруст, 1808): *вещества имеют постоянный состав независимо от способа их получения*.

Закон кратных отношений (Дальтон, 1803): *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, соединяющиеся с одной и той же массой другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа*.

Закон простых объемных отношений (Гей-Люссак (1805): *объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа*.

Для объяснения этих законов Дальтон в (1803) предложил **атомную теорию** строения вещества, сущность которой сводится к следующему:

1) элементы состоят из мельчайших частиц – атомов; все атомы одного и того же элемента одинаковы;

2) атомы разных элементов имеют разную массу и обладают разными свойствами;

3) в химических реакциях атомы элемента **не превращаются** в атомы других элементов;

4) химические соединения состоят из атомов двух или нескольких элементов, при этом количества атомов различных элементов в соединении всегда постоянны.

Теория Дальтона объяснила законы сохранения массы, постоянства состава и кратных отношений, но не закон простых объемных отношений, установленный Гей-Люссаком.

Для объяснения этого закона Авогадро (1811) выдвинул гипотезу, которая теперь называется **законом Авогадро**: *в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул*. Этот закон ввел в науку понятие о молекуле как о частице вещества; при этом понятие атома как мельчайшей частицы элемента сохранилось.

Все наши представления о строении и свойствах веществ, о природе физических и химических явлений базируется на атомно-молекулярном учении. Реальность атомов и молекул доказана как косвенными данными, так и прямыми исследованиями их внутреннего строения.

С развитием науки выяснилось, что мир веществ сложен и разнообразен. Не все вещества состоят из молекул; например, соли имеют ионную структуру. В начале 20 в. были открыты соединения переменного состава, на которые не распространяется закон постоянства состава и кратных отношений. Такие вещества объединяются общим названием **бертоллиды**, тогда как вещества постоянного состава имеют название **дальтонида**.

Но самое главное открытие в конце 19-го–начале 20 века – открытие сложного внутреннего строения атома. Установлено, что атом имеет положительно заряженное ядро, которое состоит из элементарных частиц – протонов и нейтронов, и электронной оболочки, которая состоит из валентных и невалентных электронов. В 20 веке открыты и экспериментально освоены

процессы разложения и образования ядер атомов, решены проблемы использования внутри-ядерной энергии и синтеза новых химических элементов, которых нет в природе. Но новые открытия не «отменяют», а лишь развивают и углубляют атомно-молекулярное учение.

2. Химические элементы

Химическим элементом называется вид атомов с определенным положительным зарядом ядра и определенной совокупностью свойств.

Сейчас известно 118 химических элементов. Одни элементы используются человеком с древних времен, другие открыты в природе в 18 – 20 в.в. Около 30 элементов в природе не существуют, они получены искусственно с помощью ядерных реакций.

Все элементы имеют названия и символы. Символ элемента – это его обозначение первой буквой или двумя буквами латинского названия химического элемента. Русские, латинские, английские и немецкие названия химических элементов приведены в справочнике (пособие 10).

Выдающийся русский химик Д.И. Менделеев установил (1869), что между всеми химическими элементами существует закономерная связь, которую он назвал **периодическим законом**. Наглядным отображением этого закона является **периодическая система химических элементов**. В ней приведены символы, названия и важнейшие характеристики элементов. Сейчас при изучении химии используются две формы периодической системы: короткопериодная и длиннопериодная. Они имеются в лекционной аудитории и в справочнике.

Если число химических элементов 118, а элемент – это вид атома, то должно существовать 118 видов атома. В действительности это не так. Установлено, что почти каждый химический элемент является совокупностью нескольких изотопов.

Изотопами называются атомы, обладающие одинаковым зарядом ядра (одинаковым числом протонов), но разным числом нейтронов в ядре.

Изотопы обозначаются символами химических элементов с индексами слева внизу и вверху; нижний индекс – это **число протонов** в ядре атома, а верхний – **массовое число**. Массовым числом атома (изотопа) называется сумма протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, например: $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$ и т.д. Но нижний индекс обычно отсутствует, т.к. число протонов в ядре атома равно атомному номеру химического элемента, который указан в периодической системе. Поэтому достаточно указать только массовое число: ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{29}Si и т.д.

Примечание. Масса ядра атома (изотопа) всегда несколько меньше, чем массовое число. Уменьшение массы при образовании атомных ядер (**дефект массы**) объясняется тем, что в ядрах атомов действуют огромные силы притяжения между протонами и нейтронами. Возникновение этих сил сопровождается дефектом массы согласно теории относительности Эйнштейна.

Массовое число любого изотопа – целое число, а атомная масса элемента – нет. Объясняется это тем, что атомная масса элемента – средняя величина атомных масс его изотопов с учетом их распространенности в природе.

Пример 1. Вычислите атомную массу кремния, который находится в природе в виде трёх изотопов с массовыми числами 28, 29 и 30, относительное содержание которых равно 92,23 % (^{28}Si), 4,67 % (^{29}Si) и 3,10 % (^{30}Si).

Решение.

$$A_r(\text{Si}) = 0,9223 \cdot 28 + 0,0467 \cdot 29 + 0,0310 \cdot 30 = 28,1087$$

В периодической системе значение атомной массы меньше рассчитанного (28,08555), что объясняется явлением дефекта массы.

3. Простые и сложные вещества

Простыми называются вещества, в состав которых входят атомы одного и того же химического элемента.

Простое вещество и химический элемент – это не тождественные понятия, хотя такое отождествление иногда ошибочно делается. Исторически сложилось так, что простые вещества называются так же, как и химические элементы, но это не одно и то же. Например, говорят: 1) в

состав воды (H_2O) входит кислород; 2) мы дышим кислородом. В первом случае речь идет о химическом элементе кислороде, а во втором – о веществе O_2 , который находится в воздухе.

Если бы понятия «химический элемент» и «простое вещество» были тождественными понятиями, то простых веществ было бы столько же, сколько химических элементов, но в действительности их несколько сотен. Объясняется это тем, что многие элементы образуют не одно, а несколько простых веществ. Это явление называется **аллотропией**. Различные простые вещества, образованные одним и тем же химическим элементом, называются **аллотропными модификациями** (видоизменениями) этого вещества. Они отличаются составом молекул (O_2 , O_3), кристаллическим строением (алмаз, графит) или и тем и другим одновременно (белый фосфор – молекулы P_4 , красный – полимерное вещество).

Сложными называются вещества, в состав которых входят атомы различных химических элементов. Сложные вещества обычно называются **химическими соединениями**. Они подразделяются на органические (их изучает органическая химия) и неорганические.

Неорганические соединения разнообразны по составу и свойствам. Классификация, свойства и номенклатура неорганических соединений рассматриваются на следующей лекции, а также на практическом и лабораторном занятиях.

4. Валентность

Валентностью элемента называется *свойство его атомов соединяться с определенным числом других атомов*. Количественным выражением валентности являются стехиометрическая и электронная (связевая) валентность. В этой лекции рассматривается первый показатель – стехиометрическая валентность.

Стехиометрическая валентность показывает, сколько атомов *другого* элемента может присоединять атом данного элемента.

За единицу валентности принята валентность водорода, так как водород всегда одновалентен. Следовательно, валентность элемента – это число атомов водорода, присоединяемых или замещаемых одним атомом этого элемента. Например, в соединениях HCl , H_2O , NH_3 и CH_4 хлор одновалентен, кислород двухвалентен, азот трехвалентен и углерод четырехвалентен.

Но с водородом образуют соединения не все элементы, а с кислородом – почти все. Стехиометрическая валентность кислорода, как правило, равна двум. Следовательно, валентность элемента равна удвоенному числу атомов кислорода, присоединяемых к атому этого элемента. Например, в соединениях Na_2O , FeO , Cr_2O_3 , SnO_2 , V_2O_5 , SO_3 и Mn_2O_7 натрий одновалентен, железо двухвалентно, хром трехвалентен, олово четырехвалентно, ванадий пятивалентен, сера шестивалентна и марганец семивалентен.

Стехиометрическую валентность принято выражать римскими числами. Например, в соединениях N_2O , BaO , Al_2O_3 , CO_2 , P_2O_5 , CrO_3 , Cl_2O_7 и XeO_4 валентность элементов равна I (N), II (Ba), III (Al), IV (C), V (P), VI (Cr), VII (Cl) и VIII (Xe).

Химические элементы подразделяются на элементы постоянной валентности и элементы переменной валентности. К элементам **постоянной валентности** относятся:

- водород, фтор и щелочные металлы (валентность I);
- все элементы второй группы, кроме ртути (валентность II);
- все элементы третьей группы, кроме таллия (валентность III).

Остальные элементы имеют переменную валентность, например, сера (II, IV, VI), азот (I, II, III, IV, V), марганец (II, III, IV, V, VI, VII). Максимальная валентность таких элементов обычно равна номеру группы, в которой они расположены в периодической системе. В периодической системе имеется восемь групп, следовательно, валентности выше восьми не бывает.

Примечание. Максимальная валентность **не равна** номеру группы у фтора (группа VII, валентность I), кислорода (группа VI, валентность II), меди (группа I, валентность II), золота (группа I, валентность III), железа (группа VIII, валентность VI), кобальта (группа VIII, валентность V) и никеля (группа VIII, валентность IV). Гелий, неон и аргон не образуют химических соединений, т.е. они имеют нулевую валентность, хотя расположены в восьмой группе периодической системы.

5. Формулы соединений

Формулы соединений составляются согласно стехиометрической валентности элементов. Составление формул облегчается тем, что в названиях соединений валентность элемента переменной валентности указывается, например: оксид марганца (VII), оксид ванадия (V), гидроксид железа (III) и т.д.

В бинарных соединениях (**бинарными** называются соединения, содержащие атомы двух различных элементов) произведение числа атомов на валентность одного элемента должно быть равно такому же произведению другого элемента: оксид азота (I) N_2O , оксид железа (III) Fe_2O_3 , оксид марганца (VII) Mn_2O_7 , сульфид олова (IV) SnS_2 , сульфид мышьяка (V) As_2S_5 и т.д.

Понятие валентность можно распространять на устойчивые группировки атомов – ионы. Например, анионы OH^- , CN^- , NO_3^- одновалентны, анионы SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} – двухвалентны, анион PO_4^{3-} – трехвалентен. Из этих примеров видно, что стехиометрическая валентность аниона равна его заряду. Точно также и валентность сложных катионов равна их заряду, например катион аммония NH_4^+ одновалентен. Благодаря этому становятся понятными формулы оснований и солей: гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$, сульфат железа (II) $FeSO_4$, сульфат железа (III) $Fe_2(SO_4)_3$, нитрат железа (III) $Fe(NO_3)_3$, сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$.

Наиболее сложно составлять формулы кислот, так как при отсутствии опыта кажется непонятным, чему равна валентность элемента, образующего кислоту. На самом деле это не так сложно, как кажется вначале. Следует иметь в виду, что водород в кислотах, как и в других соединениях, одновалентен, кислород двухвалентен, а валентность центрального атома (кислотообразующего элемента) может быть максимальной и не максимальной. Если в названии кислоты имеются суффиксы **-н**, **-ов** или **-ев** (серная, хромовая, кремневая), то это означает, что валентность кислотообразующего элемента – максимальная, а если суффикс **-ист**, **-оват** или **-оватист** (сернистая, азотистая, хлорноватая, хлорноватистая) – то не максимальная. Названия наиболее распространённых кислот (и названия их солей) приведены в справочнике (пособие 10).

Формулы соединений подразделяются на простейшие и истинные. **Простейшая** (эмпирическая) формула отражает количественное соотношение элементов в соединении. **Истинная** (молекулярная) формула показывает реальный состав молекулы. Например, простейшая формула пероксида водорода – HO , оксида фосфора(V) – P_2O_5 , а истинные – H_2O_2 и P_4O_{10} .

Для большинства неорганических соединений простейшие формулы совпадают с истинными, чего нельзя сказать об органических соединениях, где расхождение между простейшей и истинной формулой вещества встречается часто. Например, простейшей формуле CH соответствуют истинные формулы ацетилена C_2H_2 и бензола C_6H_6 , а простейшей формуле CH_2 – истинные формулы соединений C_2H_4 и C_4H_8 .

В химии существует разделение понятий **формула** соединения и **формульная единица** соединения. Первое относится к веществам, имеющим молекулярное, а второе – ионное строение. Например, H_2O , H_2SO_4 , NH_3 , CH_4 – это формулы, а $NaCl$, KNO_3 , $FeSO_4$ – это формульные единицы соединений.

6. Структурные формулы

В химии, наряду с обычными формулами, используются структурные формулы. Название **структурная формула** должно означать, что она отражает структуру соединения, т.е. геометрическое строение молекул. Но в действительности это не так: структурные формулы показывают только взаимные связи между атомами в соединении, а не их пространственно-геометрическое расположение. Поэтому многие химики называют их по-другому: **графические** формулы. В структурных (графических) формулах черточкой между атомами обозначается одна валентность, а число черточек, отходящих от атома, соответствует валентности элемента.

Примечание. В структурных формулах число черточек, отходящих от атома, равно не стехиометрической, а электронной валентности соответствующего элемента, но в большей части неорганических соединений стехиометрическая валентность элементов равна его электронной валентности.

При написании структурных формул кислот и солей необходимо иметь в виду, что атомы водорода соединяются с атомами кислотообразующих элементов не непосредственно, а через атомы кислорода и что в нормальных солях атомы металлов замещают атомы водорода полностью, а в кислых солях – частично.

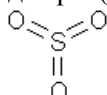
Пример 2. Напишите обычные и структурные формулы оксида бария, оксида серы (VI), оксида железа (III), гидроксида железа (III), азотной кислоты, серной кислоты, нитрата кальция, сульфата железа (II) и дигидрофосфата натрия.

Решение.

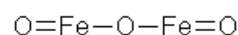
1) Оксид бария BaO



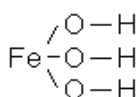
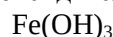
2) Оксид серы (VI) SO₃



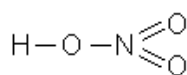
3) Оксид железа (III) Fe₂O₃



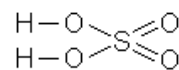
4) Гидроксид железа (III)



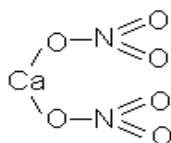
5) Азотная кислота HNO₃



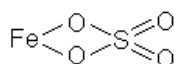
6) Серная кислота H₂SO₄



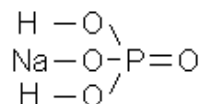
7) Нитрат кальция Ca(NO₃)₂



8) Сульфат железа (II) FeSO₄



9) Дигидрофосфат натрия NaH₂PO₄



7. Атомные и молекулярные массы

Массы атомов чрезвычайно малы (10⁻²⁷–10⁻²⁵ кг), поэтому в науке пользуются не их абсолютными значениями (m_a), а относительными; они обозначаются A_r, где нижний индекс r означает «относительный» (англ. relative).

Относительной **атомной массой** химического элемента называется *отношение массы его атома к 1/12 массы изотопа углерода ¹²C, которая принята за атомную единицу массы (а.е.м.):*

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C}) = \frac{1,993 \cdot 10^{-26}}{12} = 1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,666 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Относительная атомная масса является одной из главных характеристик химического элемента и приводится в периодической системе под символом элемента. Для устойчивых элементов приводятся средние атомные массы изотопов с учетом содержания каждого изотопа в природе. Для неустойчивых элементов приводятся (в квадратных скобках) массовые числа наиболее устойчивых изотопов. Округленные атомные массы наиболее распространенных химических элементов (H, O, N, C, S, Na, Mg, Ca, Al, Fe, Cl) желательно знать «по памяти». Они равны 1 (H), 16 (O), 14 (N), 12 (C), 32 (S), 23 (Na), 24 (Mg), 40 (Ca), 27 (Al), 56 (Fe), 35,5 (Cl).

Примечание. Атомная масса хлора (35,453) округляется до первого десятичного знака (35,5).

Относительной **молекулярной массой** вещества называется отношение массы его молекулы к 1/12 массы изотопа ¹²C. Она обозначается M_r и вычисляется путем сложения атомных масс элементов, входящих в состав вещества с учетом числа их атомов в формуле вещества. Округленные молекулярные массы наиболее распространенных веществ также желательно знать «по памяти»: H₂ (2), O₂ (32), N₂ (28), H₂O (18), CaO (56), MgO (40), NaOH (40), KOH (56), HCl (36,5), HNO₃ (63), H₂SO₄ (98), H₃PO₄ (98), NaNO₃ (85), Na₂CO₃ (106), CaCO₃ (100).

8. Количество и молярная масса вещества

В химических экспериментах и технологических процессах имеют дело не с отдельными атомами и молекулами, а с той или иной массой (или объемом) вещества, в которой содержится огромное число атомов и молекул. Для проведения расчетов с такими массами введено понятие о количестве вещества. Количество вещества обозначается символом n (читается: эн). Единицей количества вещества является **моль**.

Один моль – это такое количество вещества, в котором содержится столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число структурных единиц, составляющих один моль вещества, известно: $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется **постоянной Авогадро** (или числом Авогадро) и является одной из фундаментальных постоянных величин в химии и физике. Поэтому

Один моль – это такое количество вещества, в котором содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, атомов или других структурных единиц.

Примечание. Строго говоря, число Авогадро – это число $6,02 \cdot 10^{23}$, а постоянная Авогадро – это то же число с указанием единицы измерения: $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Точное значение постоянной Авогадро, установленное несколькими независимыми способами, приведено в справочнике (пособие 10).

Масса одного моля вещества называется **молярной массой**; её обозначение (символ) – M , единица измерения – г/моль. Для веществ с атомной структурой (благородные газы, металлы) молярная масса равна относительной атомной массе, выраженной в граммах, например: $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ г/моль} \approx 56 \text{ г/моль}$. Для веществ с молекулярной структурой молярная масса равна относительной молекулярной массе, выраженной в граммах, например: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 98 \text{ г/моль}$. Для веществ с ионной структурой молярная масса рассчитывается для формульной единицы вещества, например: $M(\text{CaCO}_3) \approx 100 \text{ г/моль}$.

Примечание. Понятие моль распространяется на любые формульные и структурные единицы: $n(\text{Fe})$ – количество атомов железа, $n(\text{H}_2\text{O})$ – количество молекул воды, $n(\text{NaCl})$ – количество формульных единиц хлорида натрия, $n(\text{Na}^+)$ – количество катионов натрия и т.д.

Количество вещества (n), масса (m) и молярная масса (M) связаны между собой:

$$n = \frac{m}{M}; \quad m = n \cdot M; \quad M = \frac{m}{n}$$

Пример 3. Какое количество воды содержится в 0,9 л этого вещества?

Решение. Плотность воды равна единице (1 кг/л), следовательно, масса 0,9 л воды равна 0,9 кг или 900 г. Молярная масса H_2O 18 г/моль. Искомая величина равна $900:18$, т.е. 50 моль.

Пример 4. Вычислите массу 25 моль гидроксида калия.

Решение. Молярная масса KOH равна 56 г/моль, поэтому масса 25 моль этого вещества составляют $25 \cdot 56 = 1400 \text{ г}$ или 1,4 кг.

Пример 5. Массе 5,39 г соответствует 0,05 моль неизвестного металла. Какой это металл?

Решение. Вычисляем молярную массу неизвестного металла, она равна $5,39:0,05 = 107,8 \text{ г/моль}$. Следовательно неизвестный металл (находим его по атомной массе в периодической системе) – серебро.

9. Молярный объем газа

Согласно закону Авогадро, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Объясняется это тем, что в газах расстояния между молекулами примерно одинаковы и намного больше размеров самих молекул. Следовательно, при одинаковых условиях один моль любого газа занимает один и тот же объем. Этот объем при нормальных условиях (273 К, 101325 Па) называется **молярным объемом газа**, обозначается V_m , единица измерения л/моль. Округленное численное значение V_m равно 22,4 л/моль, точное приведено в справочнике (пособие 10).

Для приведения объема газа к нормальным условиям используется уравнение Клапейрона:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0},$$

в котором p и V – давление и объем газа при температуре T , p_0 – нормальное давление, равное 101325 Па, T_0 – нормальная температура (273 К), V_0 – объем газа при нормальных условиях.

Пример 6. При давлении 98,5 кПа и температуре 80 °С некоторое количество газа занимает объем 3,25 л. Определите объем газа при нормальных условиях.

Решение. Из уравнения Клапейрона выражаем и вычисляем V_0 :

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p_0 T} = \frac{98500 \cdot 3,25 \cdot 273}{101325 \cdot 353} = 2,44 \text{ л}$$

10. Уравнение Клапейрона – Менделеева

Характеристики газов удобно рассчитывать, пользуясь уравнением Клапейрона – Менделеева (уравнение состояния идеального газа):

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

в котором p – давление газа (Па); V – его объем (м^3); m – масса газа (г); M – его молярная масса (г/моль); T – температура (К); R – молярная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

При расчётах по уравнению Клапейрона – Менделеева необходимо строго соблюдать единицы измерения характеристик газа.

Пример 7. Какой объем занимает 1 кг воздуха при 17 °С и давлении 100 кПа?

Решение. Искомую величину вычисляем по уравнению Клапейрона – Менделеева, имея в виду, что масса 1 кг равна 1000 г, температура 17 °С по абсолютной шкале равна 290 К, а средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль:

$$V = \frac{mRT}{pM} = \frac{1000 \cdot 8,314 \cdot 290}{100000 \cdot 29} = 0,8314 \text{ м}^3 = 831,4 \text{ л}$$

Пример 8. Колба объемом 750 мл, наполненная при 27 °С кислородом, имеет массу 83,3 г. Масса пустой колбы равна 82,1 г. Определите давление кислорода в колбе.

Решение. 1) Вычитая из большей массы (83,3 г) меньшую (82,1 г), находим массу кислорода: 1,2 г.

2) По уравнению Клапейрона – Менделеева вычисляем давление:

$$p = \frac{mRT}{MV} = \frac{1,2 \cdot 8,31 \cdot 300}{32 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Пример 9. В баллоне ёмкостью 40 л находится углекислый газ при температуре 20 °С под давлением 106,6 Па. Вычислите массу газа.

Решение. Объём газа переведём в м^3 (0,04 м^3), температуру – в абсолютную шкалу (293 К), давление – в паскалы (106600 Па). Молярная масса углекислого газа (CO_2) = 44 г/моль. **Вычисляем его массу по уравнению Клапейрона – Менделеева:**

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{106600 \cdot 0,04 \cdot 44}{8,314 \cdot 293} = \dots$$

Пример 10. Определите молярную массу газа, если 1 л этого газа при давлении $1,2 \cdot 10^5$ Па и температуре 27 °С имеет массу 0,96 г.

Решение. Из уравнения Клапейрона – Менделеева выражаем и вычисляем молярную массу:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,96 \cdot 8,31 \cdot 300}{120000 \cdot 0,001} = 20 \text{ г/моль}$$

11. Закон эквивалентов

Закон эквивалентов относится к основным стехиометрическим законам химии, но в школьном курсе химии он не изучается, поэтому требует специального рассмотрения.

Обычно приводится такая формулировка **закона эквивалентов**: *массы взаимодействующих без остатка веществ относятся как их эквивалентные массы*. Этой формулировке соответствует математическое выражение:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк}}(B_1)}{M_{\text{эк}}(B_2)}$$

В действительности формулировка закона эквивалентов такова: *вещества взаимодействуют между собой равным числом эквивалентов*. Формулировка, которая обычно приводится в учебных пособиях, и её математическое выражение – это следствие закона эквивалентов.

Эквивалентом (Э) называется *реальная или условная частица, которая соединяется с одним атомом или ионом водорода, либо замещает его*.

Реальные частицы – это атомы или молекулы, а условные – их части, например, $\frac{1}{2}$ атома кислорода, $\frac{1}{3}$ молекулы H_3PO_4 и т.д. Относительная масса такой частицы называется эквивалентной массой ($M_{\text{эк}}$), а масса одного моля этих частиц – молярной массой эквивалента ($M_{\text{эк}}$). Единица измерения молярной массы эквивалента – г/моль эк.

Из определения эквивалента следует, что эквивалентная масса – относительная величина, причем, за эталон взят водород, эквивалент которого – его атом. Его эквивалентная масса равна единице, а молярная масса его эквивалента – 1 г/моль эк.

Эквивалентную массу химического элемента можно вычислить по составу его соединения с кислородом, эквивалентная масса которого в большинстве случаев равна восьми, или по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалентная масса которого известна.

Элементы переменной валентности образуют с другими элементами по несколько соединений разного состава, при этом их эквивалентные массы в этих соединениях различны. Между атомной массой (A_r), валентностью (Z) и эквивалентной массой ($M_{\text{эк}}$) элемента существует простая взаимосвязь:

$$M_{\text{эк}} = \frac{A_r}{Z}$$

Пример 11. Мышьяк образует два оксида с массовой долей мышьяка 65,2 % и 75,7 %. Определите эквивалентную массу и валентность мышьяка в оксидах и напишите формулы оксидов.

Решение. Проводим вначале все вычисления для первого оксида.

1) Принимаем массу оксида 100 г. В этом случае масса мышьяка равна 65,2 г, а кислорода 34,8 г;

2) Молярная масса эквивалентов кислорода в оксидах равна 8 г/моль эк. По закону эквивалентов **вычисляем молярную массу эквивалентов мышьяка:**

$$\frac{m(\text{As})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{As})}{M_{\text{эк}}(\text{O})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{As}) = \dots\dots\dots \text{г/моль эк}$$

3) Определяем валентность мышьяка:

$$Z = \dots\dots\dots,$$

следовательно формула оксида

4) Проводим такие же вычисления для второго оксида, **получаем**

Для вычисления эквивалентной массы и численно равной ей молярной массы эквивалента химического соединения используется соотношение:

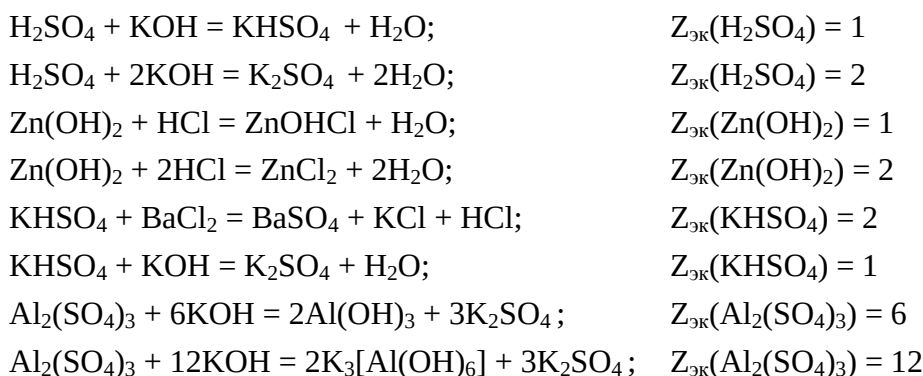
$$M_{\text{эк}} = \frac{M}{Z_{\text{эк}}},$$

в котором M – молярная масса соединения; $Z_{\text{эк}}$ – его эквивалентное число.

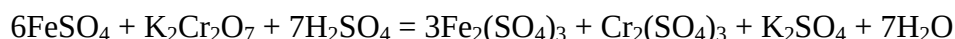
Эквивалентное число показывает, сколько эквивалентов вещества содержится в его молекуле или формульной единице.

Эквивалентное число зависит от реакции, в которой участвует вещество и является аналогом стехиометрической валентности химического элемента.

В обменных реакциях эквивалентное число определяется стехиометрией реакции, например:



В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентное число окислителя равно числу электронов, принимаемых одной формульной единицей окислителя, а эквивалентное число восстановителя – числу отдаваемых им электронов. Например, в реакции:



эквивалентное число FeSO_4 (восстановитель) равно 1, а $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (окислитель) равно 6.

Примечание 1. Эквивалентная масса химического соединения равна сумме эквивалентных масс элементов, образующих это соединение.

Примечание 2. Существует и используется в расчётах понятие **эквивалентного объёма** газообразного вещества. Эквивалентный объём водорода равен 11,2 л/моль, кислорода – 5,6 л/моль

Понятие «эквивалент» и закон эквивалентов имеют большое значение в химии. Они используются при определении атомных масс химических элементов, концентрации растворов, жесткости воды и в расчетах процессов электролиза.

Пример 12. Двухвалентный металл массой 1,168 г вытеснил из серной кислоты 438 мл водорода (объём измерен при температуре 17 °С и давлении 750 мм рт. ст.). Определите эквивалентную и атомную массу металла. Какой это металл?

Решение. 1) Переводим давление в паскалы по пропорции:

$$\begin{array}{l} 101325 \text{ Па соответствует } 760 \text{ мм рт. ст.} \\ x \text{ Па соответствует } 750 \text{ мм рт. ст.} \end{array}$$

$$x = \frac{101325 \cdot 750}{760} = 99992 \text{ Па}$$

2) По уравнению Клапейрона – Менделеева вычисляем массу водорода:

$$m(\text{H}_2) = \frac{pVM}{RT} = \frac{99992 \cdot 438 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{8,31 \cdot 290} = 0,036 \text{ г}$$

3) По закону эквивалентов находим эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}} = \frac{1,168 \cdot 1}{0,036} = 32,6$$

4) Вычисляем атомную массу металла

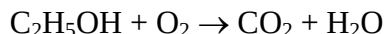
$$A_r = M_{\text{эк}} \cdot Z = 32,6 \cdot 2 = 65,2$$

5) В периодической системе двухвалентный металл с близкой атомной массой – это цинк.

12. Химические реакции

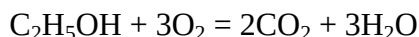
Химическими реакциями называются *превращения одних веществ в другие при их взаимодействии между собой*.

С помощью формул веществ химическую реакцию можно записать или в виде схемы, или в виде уравнения. Схема химической реакции несет только качественную информацию: какие вещества (реагенты) взаимодействуют и какие вещества (продукты) при этом получаются:



Закон сохранения массы в схеме реакции не соблюдается, поэтому между реагентами (исходными веществами) и продуктами ставится стрелка.

В уравнении реакции закон сохранения массы соблюдается, поэтому между реагентами и продуктами ставится знак равенства:



Химические реакции рассматриваются на следующей лекции.

13. Стехиометрические расчеты

Напоминаем, что стехиометрией называется раздел химии, который изучает количественные соотношения между элементами в соединениях и между веществами в химических реакциях. Стехиометрические расчеты проводятся по формулам веществ, уравнениям реакций и по закону эквивалентов.

13.1. Расчеты по формулам веществ

Формула вещества – это не только молекула или формульная единица вещества, но и один моль этого вещества. Поэтому по формуле можно вычислить количественный состав вещества (массовые доли элементов) и, наоборот, по известному количественному составу вещества определить его формулу.

Пример 13. Вычислите массовые доли натрия, углерода и кислорода в карбонате натрия.

Решение. Один моль карбоната натрия Na_2CO_3 содержит 2 моль атомов натрия, 1 моль атомов углерода и 3 моль атомов кислорода. Молярная масса Na_2CO_3 равна 106 г/моль, натрия – 23 г/моль, углерода – 12 г/моль, кислорода – 16 г/моль. В 106 г (1 моль) Na_2CO_3 содержится натрия – 46 г, углерода – 12 г и кислорода – 48 г. Вычисляем массовые доли элементов (ω):

$$\omega(\text{Na}) = \frac{46}{106} = 0,444 = 44,4\%; \quad \omega(\text{C}) = \frac{12}{106} = 0,113 = 11,3\% \quad \omega(\text{O}) = \frac{48}{106} = 0,453 = 45,3\%$$

Пример 14. Определите формулу оксида железа, содержащего 69,9 % железа и 30,1 % кислорода.

Решение. Обозначим числа атомов железа и кислорода в формуле оксида символами x и y (Fe_xO_y). Молярная масса атомов железа равна 55,85 г/моль, а кислорода – 16,00 г/моль. Масса железа в оксиде составляет $55,85 \cdot x$, кислорода – $16,00 \cdot y$, а отношение этих масс по условию задачи равно 69,9:30,1. Таким образом:

$$69,9:30,1 = 55,8 \cdot x : 16,00 \cdot y, \text{ откуда } x:y = \frac{69,9}{55,85} : \frac{30,1}{16,00} = 1,25:1,88$$

Чтобы выразить полученное отношение целыми числами, разделим оба его члена на меньший из них, а затем умножим на два:

$$x : y = \frac{1,25}{1,25} : \frac{1,88}{1,25} = 1 : 1,5; \quad x : y = 2 : 3$$

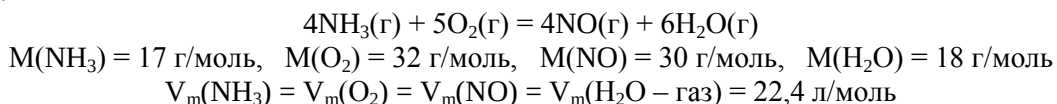
Таким образом, формула оксида железа – Fe_2O_3 .

13.2. Расчеты по уравнениям реакций

В уравнении химической реакции коэффициенты перед формулами – это количества веществ. Поэтому уравнение реакции (именно уравнение, а не схема!) даёт не только качественную, но и количественную информацию о реакции.

Пример 15. В производстве азотной кислоты аммиак при 750 °С окисляется в присутствии катализатора (сплав на основе платины) до оксида азота (II). Какая количественная информация заключена в уравнении соответствующей реакции?

Решение. 1) Записываем уравнение реакции, молярные массы и молярные объемы реагентов и продуктов:



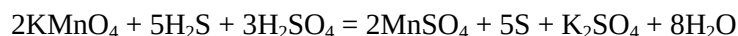
2) Уравнение реакции свидетельствует о том, что на окисление 4-х моль аммиака расходуется 5 моль кислорода и что при этом образуется 4 моль оксида азота (II) и 6 моль газообразной воды.

3) С учетом стехиометрических коэффициентов массы взаимодействующих аммиака и кислорода составляют 68 г и 160 г, соответственно, а массы образующихся оксида азота (II) и воды – 120 и 108 г., соответственно. Общая масса реагентов (228 г) и продуктов (228 г) одинаковая, что согласуется с законом сохранения массы при химических реакциях.

4) Учитывая значение молярного объема (22,4 л/моль), находим объемы реагентов и продуктов; они равны 89,6 л (NH_3), 112 л (O_2), 89,6 л (NO) и 134,4 л (H_2O – газ).

Обычно известна масса (или объем – для газа) одного из реагентов или продуктов, но этого достаточно, чтобы определить массы (и объемы – для газов) всех участвующих в реакции веществ.

Пример 16. Перманганат калия и сероводород в среде серной кислоты взаимодействуют согласно уравнению:



Какая масса KMnO_4 и какой объем H_2S (при н.у.) взаимодействуют в этой реакции, если образуется 80 г серы?

Решение. 1) Молярная масса атомов серы $M(\text{S}) = 32 \text{ г/моль}$. Находим количество серы, образующейся в результате реакции:

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{80}{32} = 2,5 \text{ моль}$$

2) Согласно уравнению реакции, на образование 5 моль серы расходуется 2 моль KMnO_4 , следовательно, при образовании 2,5 моль серы в реакции участвует 1 моль KMnO_4 , т.е. 158,0 г.

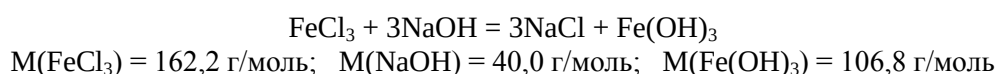
3) По уравнению реакции количества сероводорода и серы одинаковы, следовательно, объем сероводорода можно вычислить так:

$$V(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) \cdot V_{\text{м}} = 2,5 \cdot 22,4 = 56,0 \text{ л}$$

Бывают задачи, в которых даны массы двух взаимодействующих веществ. В таких задачах необходимо вначале определить, какое вещество имеется в недостатке, и по этому веществу вести расчет продуктов реакции.

Пример 17. К раствору, содержащему 16,22 г FeCl_3 , прилили раствор, содержащий 14,5 г NaOH . Определить массу образовавшегося осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Решение. Записываем уравнение реакции и молярные массы веществ:



Находим количества реагентов:

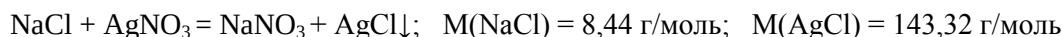
$$n(\text{FeCl}_3) = \frac{16,22}{162,2} = 0,1 \text{ моль}; \quad n(\text{NaOH}) = \frac{14,5}{40} = 0,3625 \text{ моль}$$

По уравнению реакции количество гидроксида натрия должно быть в три раза больше количества хлорида железа (III), но по результатам проведенного расчета оно еще больше, следовательно, FeCl_3 дан в недостатке, поэтому определение массы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ необходимо вести по этому веществу. По уравнению реакции количества FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ одинаковы, следовательно, получено 0,1 моль или 10,68 г $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Стехиометрические расчеты имеют большое значение при анализе смесей и сплавов, когда с помощью химических реакций определяется их состав.

Пример 18. Для определения состава смеси нитрата натрия с хлоридом натрия 20,00 г этой смеси растворили в воде и к полученному раствору добавили в избытке раствор AgNO_3 . Полученный осадок промыли и высушили; масса осадка оказалась равной 2,87 г. Определите массу и массовую долю хлорида натрия в исходной смеси.

Решение. Осадок образуется в результате реакции нитрата серебра с хлоридом натрия:



Находим количество образовавшегося осадка хлорида серебра:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{2,87}{143,32} = 0,02 \text{ моль}$$

По уравнению реакции количества хлорида натрия и хлорида серебра одинаковые, следовательно, количество NaCl составляет 0,02 моль, а его масса равна $0,02 \cdot 58,44$ г, т.е. 1,17 г.

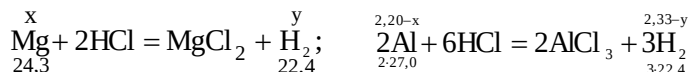
Вычисляем массовую долю хлорида натрия в исходной смеси:

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{1,17}{20} = 0,0585 = 5,85 \%$$

Пример. 19 При взаимодействии соляной кислоты с 2,20 г сплава магния с алюминием выделилось 2,33 л водорода (н.у.). Определите массовые доли алюминия и магния в сплаве.

Решение. 1) Если массу магния в сплаве принять за x , а объем выделившегося водорода за y , то масса алюминия будет равна $(2,20 - x)$, а объем водорода, который выделяется при взаимодействии алюминия с соляной кислотой, будет равен $(2,33 - y)$.

Записываем уравнения реакций, в которых указываем массы и молярные массы магния и алюминия, объем и молярный объем водорода:



2) Составляем две пропорции:

$$\frac{x}{24,3} = \frac{y}{22,4}; \quad \frac{2,20 - x}{2 \cdot 27,0} = \frac{2,33 - y}{3 \cdot 22,4};$$

3) По пропорциям составляем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$22,4 \cdot x = 24,3 \cdot y \quad (1)$$

$$3 \cdot 22,4 \cdot (2,20 - x) = 2 \cdot 27,0 \cdot (2,33 - y) \quad (2)$$

4) Выразив из первого уравнения значение неизвестного y и подставив его во второе уравнение, находим значение x , т.е. массу магния; она равна 1,26 г. Массу алюминия в сплаве находим по разности; она равна 0,94 г.

5) Вычисляем массовые доли металлов в сплаве:

$$\omega(\text{Mg}) = \frac{1,26}{2,20} = 0,575 = 57,5\%; \quad \omega(\text{Al}) = \frac{0,94}{2,20} = 0,425 = 42,5\%$$

13.3. Расчеты по закону эквивалентов

Закон эквивалентов позволяет производить расчеты, не записывая уравнений реакций.

Пример 20. В растворе содержится 75,6 г HNO_3 . На нейтрализацию этого раствора израсходовано 67,2 г щелочи. Какая щелочь использовалась для нейтрализации?

Решение. Эквивалентное число HNO_3 в основно-кислотных реакциях равно единице (кислота одноосновная), следовательно, молярная масса её эквивалента равна молярной массе, т.е. 63 г/моль эк. По закону эквивалентов вычисляем молярную массу эквивалента щелочи:

$$\frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{щёл})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{HNO}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{щёл})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{щёл}) = \frac{67,2 \cdot 63}{75,6} = 56 \text{ г/моль}$$

Из результатов расчета следует, что в реакции использовался гидроксид калия KOH.

Пример 21. При взаимодействии 11,17 г железа с кислородом образовалось 15,97 г оксида. Определить формулу образовавшегося оксида железа.

Решение. 1) Вычитая из массы оксида массу железа, находим массу кислорода, которая присоединяется к данной массе железа:

$$m(\text{O}) = 15,97 - 11,17 = 4,80 \text{ г}$$

2) По закону эквивалентов вычисляем эквивалентную массу железа:

$$\frac{m(\text{Fe})}{m(\text{O})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Fe})}{M_{\text{эк}}(\text{O})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{11,17 \cdot 8}{4,80} = 18,62$$

3) Из соотношения, связывающего атомную массу, эквивалентную массу и валентность, находим валентность железа в образовавшемся оксиде:

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{A_r(\text{Fe})}{Z}; \quad Z = \frac{55,85}{18,62} = 3$$

Из результатов расчета следует, что образуется оксид трёхвалентного железа, т.е. Fe_2O_3 .

14. Способы определения атомной массы

Атомная масса как важнейшая характеристика химического элемента была введено Далътоном в его атомной теории. Считая невозможным определить абсолютную массу атомов, Далътон предложил использовать относительную атомную массу, приняв за единицу массу атома наиболее легкого элемента – водорода. Но многие элементы с водородом не взаимодействуют, а с кислородом соединяются практически все элементы. Поэтому с 1906 г. стала применяться кислородная единица измерения атомных масс, равная $1/16$ массы атома кислорода.

В 1929 г. было установлено, что природный кислород состоит из трех изотопов: ^{16}O (99,759 %), ^{17}O (0,087 %) и ^{18}O (0,204 %). Поэтому использовались две шкалы атомных масс: физическая, в которой за единицу была принята $1/16$ часть массы атома изотопа ^{16}O , и химическая, в которой за единицу принималась $1/16$ средней атомной массы природного кислорода. Неудобства, связанные с существованием двух единиц измерения атомной массы, были устранены в 1961 г., когда в качестве единицы атомной массы была принята $1/12$ массы самого легкого изотопа атома углерода ^{12}C .

Атомные массы химических элементов в 19-м столетии определялись физико-химическими методами: с использованием закона эквивалентов и закона Дюлонга и Пти, по законам электролиза, анализом газообразных соединений, весовым методом.

В 1819 г. французские физики П. Дюлонг и А. Пти установили закономерность: *атомная теплоемкость большинства простых веществ, равная произведению удельной теплоемкости на атомную массу элемента, в твердом состоянии находится в пределах 22–29 Дж/(моль·К) или в среднем около 26 Дж/(моль·К).*

Следовательно, разделив число 26 на удельную теплоемкость (которая определяется опытным путем), можно найти приблизительное значение атомной массы. Сравнивая полученную величину с эквивалентной массой элемента, которая определяется также опытным путем, но гораздо точнее, устанавливают валентность элемента, после чего находят точное (в пределах ошибки определения эквивалентной массы) значение атомной массы.

Пример 22. Удельная теплоемкость металла равна 0,39 Дж/(моль·К). 20 г этого металла соединяются с 3,426 л кислорода (н.у.). Определите атомную массу металла. Какой это металл?

Решение. 1) Находим по закону Дюлонга и Пти приблизительную атомную массу металла:

$$A_r(\text{Me}) = \frac{26}{c} = \frac{26}{0,39} = 66,67$$

2) Вычисляем массу кислорода:

$$m(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2)}{V_m} = \frac{3,426 \cdot 32}{22,4} = 4,89 \text{ г}$$

3) По закону эквивалентов рассчитываем эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m(\text{O}_2)} = \frac{20 \cdot 8}{4,89} = 32,69$$

4) Вычисляем валентность металла:

$$Z(\text{Me}) = \frac{A_r}{M_{\text{эк}}} = \frac{66,67}{32,69} = 2,04 = 2$$

5) Находим точную атомную массу металла:

$$A_r(\text{Me}) = Z \cdot M_{\text{эк}}(\text{Me}) = 2 \cdot 32,69 = 65,38.$$

В периодической системе находим металл с близкой атомной массой – это цинк.

В 1848 г. английский ученый М. Фарадей установил, что для получения одного моля эквивалента любого металла методом электролиза затрачивается одно и то же количество электричества 96484,56 Кл (кулонов). Метод электролиза стал использоваться для определения эквивалентной и атомной массы металлов (электролиз рассматривается на лекции в конце семестра).

Ещё один метод определения атомных масс был предложен итальянским химиком Канницаро (1858). По этому методу определяют молекулярные массы нескольких газообразных или летучих соединений данного элемента, и в каждом из них химическим анализом находят массовую долю данного элемента. Наименьшее из полученных чисел является атомной массой элемента, поскольку меньше одного атома в молекуле содержаться не может.

Пример 23. Определите атомную массу углерода по методу Канницаро.

Решение. Рассмотрим соединения углерода метан CH_4 , этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, бензол C_6H_6 и ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

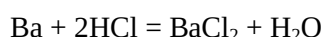
Соединения углерода	Метан	Спирт	Эфир	Бензол	Ацетон
Формула	CH_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	C_6H_6	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Молекулярная масса	16	46	74	78	58
Массовая доля углерода, %	75,0	52,2	64,9	92,3	62,1
Масса углерода	12	24	48	72	36

Из этих данных видно, что наименьшая масса углерода, содержащаяся в молекулах его соединений, равна 12, а другие массы (24, 36, 48, 72) кратны этому числу. Следовательно, 12 – атомная масса углерода.

При известной валентности химического элемента его атомная масса может быть определена по стехиометрии химической реакции с использованием весового анализа.

Пример 24. При взаимодействии 1,530 г бария с соляной кислотой образовалось 2,320 г хлорида бария. Определите атомную массу бария.

Решение. 1) Зная валентность бария (она всегда равна двум), записываем уравнение реакции:



2) Атомная масса хлора известна (35,453), поэтому рассуждаем так:

$$\begin{array}{ll} \text{из } 1,530 \text{ г бария получено} & 2,320 \text{ г BaCl}_2 \\ \text{из } A \text{ г бария получится} & (A + 2 \cdot 35,453) \text{ г BaCl}_2 \end{array}$$

3) Составляем и решаем пропорцию:

$$\frac{1,530}{A} = \frac{2,320}{(A + 70,906)}; \quad A_r = 137,33$$

Таким образом, атомная масса бария равно 137,33 (а.е.м.), а численно равная ей молярная масса бария равна 137,33 г/моль.

Следует иметь в виду, что физико-химическими методами определяются атомные массы природной смеси изотопов элементов. При этом их точность не превышает 0,01 %.

Более точные значения атомных масс получают с помощью физических методов, среди которых наиболее распространенным является метод масс-спектрометрии. Этим методом определяются массы отдельных ионов по закономерностям их движения в электрическом и магнитном поле. При этом определяют атомные массы отдельных изотопов и изотопный состав элементов. Точность определения атомных масс физическими методами превышает 0,001 %.

15. Определение молекулярных масс соединений

Молекулярные массы газообразных или легколетучих веществ можно определить с помощью закона Авогадро (напоминаем его формулировку: *равные объемы газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержат равное число молекул*), из которого следует, что массы равных объемов двух газов относятся друг к другу, как их молекулярные или численно равные им молярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Отношение $m_1 : m_2$ называется **относительной плотностью** первого газа по второму и обозначается символом D :

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

Из него следует:

$$M_1 = D \cdot M_2,$$

т.е. молекулярная масса газа равна его плотности по отношению ко второму газу, умноженной на молекулярную массу второго газа.

Плотность газов обычно определяют по отношению к водороду или воздуху. Молекулярная масса водорода равна 2, а средняя молекулярная масса воздуха 29, поэтому уравнения для расчета молекулярной массы имеют вид:

$$M_r = 2 \cdot D(H_2); \quad M_r = 29 \cdot D(\text{возд})$$

Пример 25. Плотность неизвестного газа по воздуху равна 1,517. Определите молекулярную массу газа.

Решение.

$$M_r = 29 \cdot 1,517 = 44 \text{ (а.е.м.)}$$

Молярную массу газообразного вещества (и равную ей относительную молекулярную массу) можно определить по молярному объему.

Пример 26. Определите молярную массу газа, если при н.у. 0,180 г газа занимают объем 0,126 л.

Решение. 1) При н.у. один моль любого газа занимает объем 22,4 л. Следовательно, вычислив массу 22,4 л данного газа, мы определим его молярную и молекулярную массу. Рассуждаем так:

$$\begin{array}{l} 0,180 \text{ г газа занимает объем } 0,126 \text{ л} \\ x \text{ г газа занимает объем } 22,4 \text{ л} \end{array}$$

2) Составляем и решаем пропорцию:

$$\frac{0,180}{x} = \frac{0,126}{22,4}; \quad x = \frac{0,180 \cdot 22,4}{0,126} = 32,0 \text{ г}$$

Следовательно, молярная масса газа равна 32,0 г/моль, а молекулярная масса 32,0 (а.е.м.).

Молярную и молекулярную массу газа или легколетучего соединения можно вычислить по уравнению Клапейрона – Менделеева, если свойства этого газа не очень сильно отличаются от свойств идеального газа.

Пример 27. Вычислите молярную массу ацетона, если масса 0,5 л его паров при 87 °С и давлении 96 кПа равна 0,93 г.

Решение. Из уравнения Клапейрона – Менделеева выражаем и вычисляем M , подставляя массу паров в граммах (0,93 г), давление в паскалях (96000 Па), объем в м³ ($0,5 \cdot 10^{-3}$ м³) и температуру в абсолютных градусах (360 К):

$$PV = \frac{m}{M} RT; \quad M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,93 \cdot 8,314 \cdot 360}{96000 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 58 \text{ г/моль}$$

Для твердых и жидких веществ – неэлектролитов, растворяющихся без диссоциации молекул на ионы, молекулярная масса определяется по свойствам их растворов: по понижению температуры замерзания раствора (**криоскопический** метод), по повышению температуры кипения (**эбуллиоскопический** метод), по понижению давления пара над раствором (**тоноскопический** метод) и по осмотическому давлению (**осмотический** метод). Эти методы рассматриваются в разделе «Растворы».

16. Установление формул соединений

Формулы соединений показывают, какие элементы и в каком количестве входят в состав вещества. Различают формулы простейшие и истинные. Простейшая формула выражает соотношение атомов в формуле соединения наименьшими целыми числами, которые определяются по результатам анализа состава соединения.

Пример 28. Определите простейшую формулу соединения, в состав которого входят калий (31,90 %), хлор (28,93 %) и кислород (39,17 %).

Решение. 1) Обозначаем числа атомов калия, хлора и кислорода в соединении как x , y и z ; тогда его формула имеет вид $K_xCl_yO_z$. Атомные массы элементов равны 39,098 (калий), 35,453 (хлор) и 15,999 (кислород). Принимаем массу соединения произвольно равной 100 г; тогда массы калия, хлора и кислорода, входящие в состав соединения, равны 31,90 г, 28,93 г и 39,17 г, соответственно.

2) Вычисляем количество каждого элемента в 100 г соединения:

$$x = \frac{31,90}{39,098} = 0,816 \text{ моль}; \quad y = \frac{28,93}{35,453} = 0,816 \text{ моль}; \quad z = \frac{39,17}{15,999} = 2,448 \text{ моль}$$

3) Выражая отношение количеств элементов в соединении целыми числами:

$$x : y : z = 0,816 : 0,816 : 2,448 = 1 : 1 : 3,$$

и получаем простейшую формулу соединения: $KClO_3$ (хлорат натрия).

Для неорганических соединений немолекулярного строения простейшая формула является истинной. В случае молекулярных соединений, в особенности органических, истинная (молекулярная) формула может быть сложнее, чем простейшая: истинная формула содержит числа атомов, кратные их числам в простейшей формуле. В этом случае истинная формула соединения устанавливается по его молекулярной массе.

Пример 29. Газообразное соединение содержит 82,64 % углерода и 17,36 % водорода. Плотность его по водороду равна 29. Определите истинную формулу соединения.

Решение. 1) Записываем формулу соединения как C_xH_y . Принимаем массу соединения 100 г; тогда масса углерода составит 82,64 г, а масса водорода 17,36 г.

2) Вычисляем количества каждого элемента в соединении и выражаем их целыми числами:

$$x = \frac{82,64}{12} = 6,88 \text{ моль}; \quad y = \frac{17,36}{1} = 17,36 \text{ моль};$$

$$x : y = 6,88 : 17,36 = 2 : 5$$

Таким образом, простейшая формула соединения C_2H_5 . Этой формуле соответствует молекулярная масса 29. По условию задачи молекулярная масса $M = 2 \cdot 29 = 58$. Следовательно, истинная формула соединения C_4H_{10} .

17. Тест для самоконтроля

(проверка и обсуждение ответов проводится на консультации)

1. В каком из приведенных ниже случаев речь идет о водороде как об элементе?

- 1) Используется при получении металлов из руд
- 2) Имеет низкую температуру перехода в жидкое состояние
- 3) Получается при разложении воды электрическим током
- 4) Входит в состав всех кислот

2. С учетом валентности цинка и кислорода (элементы постоянной валентности), определите валентность фосфора (элемент переменной валентности) в соединении $Zn_3(PO_4)_2$.

- 1) II 2) III 3) IV 4) V

3. Какая масса серной кислоты соответствует 1,5 моль? Сколько молекул содержится в этом количестве вещества?

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1) 196 г; $1,2 \cdot 10^{23}$ | 2) 49 г; $3,01 \cdot 10^{23}$ |
| 3) 147 г; $9,03 \cdot 10^{23}$ | 4) 98 г; $6,02 \cdot 10^{23}$ |

4. Чему равна массовая доля железа в сульфате железа (II)?

- 1) 36,8 % 2) 57,8 % 3) 21,0 % 4) 62,2 %

5. Плотность некоторого газа по воздуху равна 2. Чему равна масса 5,6 л (н.у.) этого газа?

- 1) 29 г 2) 14,5 г 3) 58 г 4) 7,25 г

6. Какой объем (при н.у.) занимают 7 г азота?

- 1) 0,56 л 2) 5,6 м³ 3) 5,6 мл 4) 5,6 л

7. Определите формулу вещества, в котором массовая доля серы равна 84 %, углерода – 16 %, а плотность пара вещества по воздуху равна 2,62

- 1) C_3S_4 2) C_2S 3) CS_2 4) C_2S_2

8. Как относятся объемы, занимаемые при одной и той же температуре и давлении равными массами кислорода (O_2) и озона (O_3)?

- 1) $V(O_2) = V(O_3)$ 2) $1,5 \cdot V(O_2) = V(O_3)$ 3) $V(O_2) = 1,5 \cdot V(O_3)$

9. В каком соединении эквивалентом марганца является $\frac{1}{4}$ часть его атома?

- 1) $MnSO_4$ 2) Mn_2O_7 3) MnO_2 4) K_2MnO_4

10. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода, измеренного при н.у. Вычислите эквивалентную и атомную массы металла и по этим данным найдите металл в периодической системе.

- 1) Al 2) Cr 3) Fe 4) La

17. Задания для самостоятельной работы

(проверка и обсуждение ответов проводится на консультации)

1. Определите: а) массу 5 моль серной кислоты; б) количество оксида углерода (IV) в 66,0 г этого вещества; в) объем, занимаемой 140 г азота при н.у.; г) число молекул в 5,6 л водорода при н.у.

2. На окисление 10,8 г металла расходуется 6,72 л кислорода (объём измерен при н.у.) Определите эквивалентную массу металла.
3. Определите валентность золота в соединении, содержащем 64,9 % золота и 35,1 % хлора, и напишите формулу этого соединения.
4. Вещество состоит из 75 % алюминия и 25 % углерода. Определите его формулу.
5. Удельная теплоемкость металла равна 0,45 Дж/(г·К). Массовая доля этого металла в его оксиде равна 69,94 %. Определите валентность и атомную массу металла. Установите, какой это металл.
6. На взаимодействие 2,64 г хлорида трехвалентного металла затрачивается 2,00 г гидроксида натрия. Определите эквивалентную массу соли и её формулу.
7. Массовые доли магния, фосфора и кислорода в соли составляют 27,7 %, 23,6 % и 48,7 %, соответственно. Определите формулу и напишите название соли.
8. Определите формулу кристаллогидрата хлорида бария, если известно, что при прокаливании 61 г этого вещества потеря массы составляет 9 г.
9. В двух соединениях содержится одинаковая массовая доля углерода (92,3 %) и водорода (7,7 %). Первое соединение – газ, причем, масса 1 л этого газа равна 1,16 г. Второе соединение – жидкость, которая легко переходит в пар, причем, плотность этого пара по воздуху равна 2,69. Определите формулы соединений.
10. При обработке 5 г сплава меди с алюминием раствором гидроксида калия выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Определите массовые доли меди и алюминия в сплаве.

Лекция 2

Тема 2. Классификация, свойства и номенклатура неорганических соединений

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(9). Владеть международной номенклатурой неорганических соединений и ионов, знать тривиальные названия распространенных неорганических (HCl , NaOH , NH_3 , CaO , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KClO_3 , NaCl) и органических (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH) соединений.
- 2.(10). Знать основные признаки классификации неорганических соединений (по составу, по свойствам), приводить примеры: оксидов (основных, кислотных, амфотерных, несолеобразующих), оснований (типичных, амфотерных; растворимых, нерастворимых), кислот (безкислородных и кислородсодержащих; одноосновных, двухосновных, трехосновных, сильных и слабых), солей (нормальных, кислых, основных, оксосолей).
- 3.(11). Показывать знание характерных химических свойств соединений основных классов.
- 4.(12). Устанавливать формулу ангидрида кислоты и кислоты, соответствующей данному ангидриду.
- 5.(13). Знать наиболее распространенные способы получения соединений основных классов.
- 6.(14). Показывать знание генетической связи между основными классами неорганических соединений (цепочки превращений).

По этой теме лекция не читается (школьный материал). Содержание темы.

1. Оксиды
 - 1.1. Состав и классификация оксидов
 - 1.2. Номенклатура оксидов
 - 1.3. Свойства оксидов
 - 1.4. Закономерности изменения свойств оксидов
 - 1.5. Получение оксидов
 - 1.6. Двойные оксиды
2. Пероксиды
3. Основания
 - 3.1. Состав и классификация оснований
 - 3.2. Номенклатура оснований
 - 3.3. Свойства оснований
 - 3.4. Получение оснований
4. Кислоты
 - 4.1. Состав и классификация кислот
 - 4.2. Номенклатура кислот
 - 4.3. Свойства кислот
 - 4.4. Получение кислот
5. Соли
 - 5.1. Состав и классификация солей
 - 5.2. Номенклатура солей
 - 5.3. Свойства солей
 - 5.4. Получение солей
6. Взаимосвязь между классами веществ
7. Современный подход к классификации оснований и кислот
8. Тривиальные названия неорганических соединений

Вещества, существующие в природе и получаемые химическим путём, подразделяются на простые и сложные. **Простые вещества** состоят из атомов одного элемента: кислород (O_2), водород (H_2), озон (O_3), хлор (Cl_2), азот (N_2), железо (Fe), фосфор (P_4) и т.д.. Сложные вещества состоят из атомов двух и более химических элементов, их называют **химическими соединениями**: H_2O , Al_2O_3 , H_2SO_4 , NaOH , NaCl , CaCO_3 и т.д. Число химических соединений огромно.

По составу и свойствам соединения подразделяются на основные (или важнейшие) и не основные классы. К основным относятся оксиды, основания, кислоты и соли. Они, в свою очередь, подразделяются на группы, в которых соединения наиболее близки по свойствам. Необходимо по каждому классу и по каждой группе соединений знать состав, классификацию, номенклатуру (правила составления названий), отличительные свойства и способы получения.

1. Оксиды

1.1. Состав и классификация оксидов

Оксидами называются сложные вещества, которые состоят из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2 .

По составу и кислотно-основным свойствам оксиды подразделяются на солеобразующие (основные, кислотные, амфотерные) и несолеобразующие.

Оснóвные – это оксиды, которым соответствуют типичные основания, например: Na_2O (соответствует основание NaOH), BaO (основание Ba(OH)_2), La_2O_3 (основание La(OH)_3) и т.д.

Кислотные – это оксиды, которым соответствуют кислоты, например: SO_3 (соответствует кислота H_2SO_4), SO_2 (кислота H_2SO_3), SiO_2 (кислота H_2SiO_3), CrO_3 (кислота H_2CrO_4) и т.д.

Амфотерные – это оксиды, которым соответствуют амфотерные основания, например: ZnO (амфотерное основание Zn(OH)_2), Al_2O_3 (амфотерное основание Al(OH)_3), SnO (амфотерное основание Sn(OH)_2), SnO_2 (амфотерное основание Sn(OH)_4) и т.д.

Из оснóвных, кислотных и амфотерных оксидов можно получать соли, поэтому их называют **солеобразующими**. Почти все оксиды – солеобразующие. Но имеется небольшая группа оксидов, которые солей не образуют, у них нет соответствующих кислот и оснований. Они называются **несолеобразующими** («безразличными»). К ним относятся оксиды CO , NO , N_2O .

Классификация оксидов в наглядной схематической форме приведена на рис. 1.

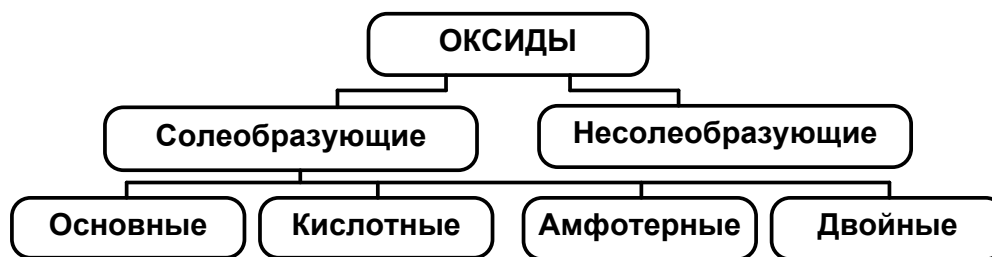


Рис. 1. Схема классификации оксидов

С учётом деления химических элементов на металлы и неметаллы можно сказать, что неметаллы образуют кислотные и несолеобразующие оксиды. Что касается металлов, то принадлежность их оксидов к тому или иному классу определяется валентностью (степенью окисления) металла: чем она больше, тем сильнее выражены кислотные свойства. Так, например все оксиды одновалентных металлов (Na_2O , K_2O , Li_2O и др.) – оснóвные, кроме оксидов серебра Ag_2O и меди Cu_2O , которые обладают слабыми амфотерными свойствами. Часть оксидов двухвалентных металлов – оснóвные (MgO , CaO , BaO , MnO и др.), а часть – амфотерные (ZnO , BeO , SnO , PbO и др.). Среди оксидов трёхвалентных металлов оснóвные встречаются редко (La_2O_3 , Bi_2O_3 , Tl_2O_3), т.е. большинство их – амфотерные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.). Оксиды четырёхвалентных металлов все амфотерные (SnO_2 , PbO_2 , MnO_2 , TiO_2 и др.), а при валентности металла выше четырёх оксиды всех металлов являются кислотными (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 и др.).

1.2. Номенклатура оксидов

Названия оксидов состоят из двух слов: первое слово «оксид» – производное от латинского названия кислорода (oxxygenium), а второе – русское название элемента в родительном падеже. Если элемент образует несколько оксидов, то указывается его валентность (степень окисления) римской цифрой в скобках после названия элемента. Примеры: Na_2O – оксид натрия, CaO – оксид кальция, Al_2O_3 – оксид алюминия, FeO – оксид железа (II), Fe_2O_3 – оксид железа (III), N_2O_5 – оксид азота (V), SnO – оксид олова (II), SnO_2 – оксид олова (IV).

Если элемент имеет чётную валентность, то в названии его оксида число атомов кислорода может быть указано греческими названия чисел 1 (моно), 2 (ди), 3 (три) и 4 (тетра), которые вводятся в виде префикса к слову «оксид»; при этом валентность не указывается. Примеры: CO – монооксид углерода, CO_2 – диоксид углерода, SO_3 – триоксид серы.

Кислотные оксиды в отечественной литературе часто называются ангидридами соответствующих кислот: SO_3 – серный ангидрид, SO_2 – сернистый ангидрид, P_2O_5 – фосфорный ангидрид, N_2O_3 – азотистый ангидрид, N_2O_5 – азотный ангидрид. Слово «ангидрид» переводится как «безводный», следовательно, подобное название оксида SO_3 дословно означает «безводная серная кислота», P_2O_5 – «безводная фосфорная кислота» и т.д.

1.3. Свойства оксидов

Физические свойства оксидов разнообразны. Одни из них – газообразные вещества (SO_2 , SO_3 , CO_2 , NO), другие – жидкости (N_2O_4 , Mn_2O_7), третьи – твёрдые (CaO , SiO_2 , P_2O_5).

Химические свойства оксидов различаются по их взаимодействию с водой, кислотами и щелочами.

1. Основные оксиды наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных) взаимодействуют с водой с образованием сильных оснований – щелочей:



Основные оксиды других, менее активных, металлов с водой при обычных условиях не взаимодействуют. Поэтому соответствующие им основания получают другими способами; принято говорить, что их получают косвенным путём.

Примечание. Самый распространённый косвенный метод получения оснований тех металлов, которые не относятся к щелочным и щелочноземельным – их осаждение (они практически не растворимы в воде) из растворов солей щелочами или раствором аммиака

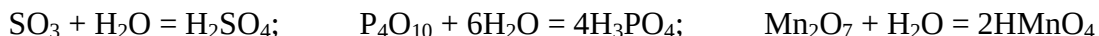
2. Все основные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:



Но с основаниями основные оксиды не взаимодействуют ни при каких условиях – эти реакции принципиально невозможны:



3. Многие кислотные оксиды взаимодействуют с водой с образованием кислот:



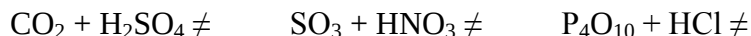
Некоторые кислотные оксиды с водой при обычных условиях не взаимодействуют, поэтому соответствующие им кислоты получают косвенным путём.

Примечание. Самый распространённый косвенный метод получения кислот – взаимодействие их солей с другими кислотами.

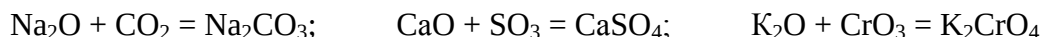
4. Все кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием солей и воды:



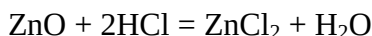
Но с кислотами кислотные оксиды не взаимодействуют ни при каких условиях:



5. Основные и кислотные оксиды взаимодействуют между собой с образованием солей:

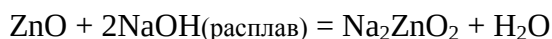


6. Амфотерные оксиды обладают свойствами как основных, так и кислотных оксидов, т.е. они взаимодействуют и с кислотами, и со щелочами. В обоих случаях образуется соль и вода. Например, амфотерный оксид цинка взаимодействует с азотной кислотой:

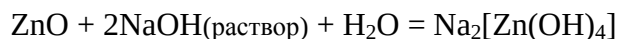


Но он взаимодействует и со щелочами. При взаимодействии с расплавленными щелочами образуется соль несуществующей цинковой кислоты. Её гипотетическая формула H_2ZnO_2 (это формула гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, записанная в виде кислоты), поэтому уравнение реакции

таково:



Но при взаимодействии с раствором щёлочи в реакции участвует вода и образуется комплексное соединение, которое также является солью, но комплексной:



Название получаемой комплексной соли: тетрагидроксоцинкат натрия.

Примечание. При взаимодействии с щелочами амфотерных оксидов алюминия, хрома (III), олова (II), олова (IV) и др. уравнения реакций принципиально такие же, но в формулах комплексных соединений, образующихся при их взаимодействии с растворами щелочей, число присоединённых OH-групп (координационное число) равно шести: $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ и т.д.

7. Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотными, так и с основными оксидами (обычно эти реакции идут при нагревании) с образованием солей:



1.4. Закономерности изменения свойств оксидов

Свойства солеобразующих оксидов закономерно изменяются в соответствии с расположением элементов в периодической системе и изменением валентности элемента.

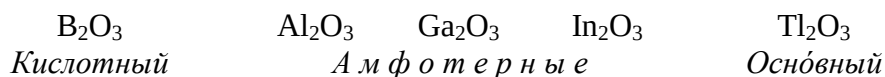
В периодах основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные – усиливаются.

Например, для элементов третьего периода (натрий, магний, алюминий, кремний, фосфор, сера, хлор) свойства оксидов изменяются так:



В главных подгруппах периодической системы у оксидов ослабевают кислотные свойства, а основные – усиливаются.

Например, у элементов главной подгруппы третьей группы (бор, алюминий, галлий, индий, таллий) свойства оксидов изменяются так:



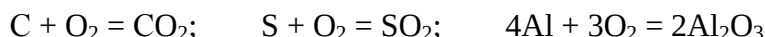
Металлы переменной валентности образуют по несколько оксидов. У таких оксидов с увеличением валентности (степени окисления) металла основные свойства ослабевают, а кислотные – усиливаются. Наглядным примером проявления этой закономерности являются оксиды марганца:



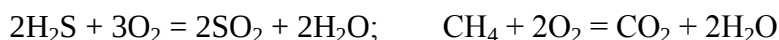
1.5. Получение оксидов

Для получения оксидов используют различные способы.

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом:



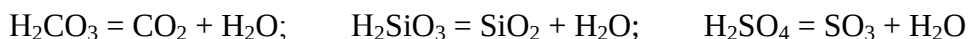
2. Взаимодействие сложных веществ с кислородом (реакции горения):



3. Разложение при нагревании оснований; при этом образуется основной или амфотерный оксид и вода:



4. Разложение кислот. Некоторые кислоты, например H_2CO_3 , разлагаются при обычной температуре, а другие – при нагревании. При этом образуется кислотный оксид и вода:



5. Разложение при нагревании солей; при этом образуются два оксида – основной или амфотерный и кислотный:



6. Действие водоотнимающих веществ (фосфорный ангидрид, концентрированная серная кислота) на кислоты:



Некоторые оксиды являются природными соединениями (минералами): Fe_2O_3 – гематит, MnO_2 – пиролюзит, TiO_2 – рутил, SnO_2 – касситерит и др. Химические формулы и названия наиболее распространённых минералов приведены в справочнике.

1.6. Двойные оксиды

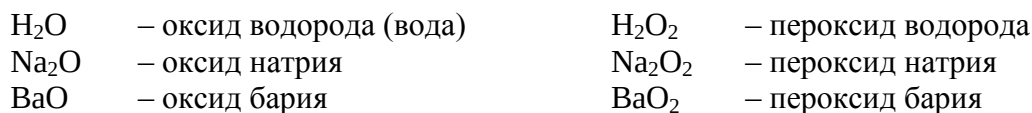
Металлы переменной валентности образуют по несколько оксидов. С увеличением валентности металла уменьшаются основные и увеличиваются кислотные свойства их оксидов. Вследствие этого оксиды одного и того же металла могут взаимодействовать между собой (обычно это происходит при нагревании) с образованием двойных оксидов, например:



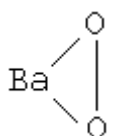
Примечание. Двойные оксиды можно рассматривать как соли, в которых содержатся атомы одного и того же металла, но с разной валентностью. Например, двойной оксид Pb_3O_4 можно считать солью Pb_2PbO_4 , в которой первые два атома свинца двухвалентны, а третий – четырёхвалентен. Название этой соли – плюмбат свинца (IV).

2. Пероксиды

От оксидов следует отличать пероксиды, например:



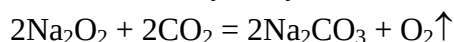
В оксидах и в пероксидах число образуемых атомами кислорода химических связей одинаковое (две связи), и это означает, что электронная валентность, равная числу связей, у кислорода в пероксидах равна двум. Но стехиометрическая валентность кислорода различная: в оксидах она равна II, а в пероксидах – I. Соответственно степень окисления кислорода в оксидах равна –2, а в пероксидах –1. Это различие объясняется тем, что в молекулах пероксидов имеется химическая связь между атомами кислорода. Отличие пероксидов от оксидов хорошо видно на структурных формулах:

Вода H_2O $\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Оксид натрия Na_2O $\text{Na}-\text{O}-\text{Na}$	Оксид бария BaO $\text{Ba}=\text{O}$
Пероксид водорода H_2O_2 $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	Пероксид натрия Na_2O_2 $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$	Пероксид бария BaO_2 

Число пероксидов невелико: это пероксид водорода (H_2O_2) и пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов: K_2O_2 , CaO_2 и т.д. Другие элементы устойчивых пероксидов не образуют. Пероксиды, подобно оксидам, взаимодействуют с водой, но при этом образуется не только щёлочь, но и кислород:



Пероксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, при этом образуется соль и кислород. Например, пероксид натрия взаимодействует с углекислым газом по уравнению:



На этой реакции основано применение пероксида натрия для регенерации кислорода в замкнутых помещениях.

Пероксид водорода – сильный окислитель, на чём основано его применение в ракетных двигателях, для отбеливания тканей и в медицине (дезинфицирующее средство).

3. Основания

3.1. Состав и классификация оснований

Основаниями называются *сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов, соединённые с одной или несколькими гидроксогруппами*: NaOH , Ca(OH)_2 , Cr(OH)_3 и т.д. Но это определение исключает из класса оснований гидрат аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, поэтому лучше пользоваться определением на основе теории электролитической диссоциации: **основаниями** называются *электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы*:



Примечание. Гидрат аммиака часто записывают как гидроксид аммония NH_4OH , но это неправильно, т.к. доказано, что такое соединение не существует.

По растворимости к воде основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. К растворимым относятся основания щелочных металлов (NaOH , KOH и др.), щелочноземельных (Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 и др.) и гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Свойства этих оснований определяются концентрацией в их растворах гидроксид-ионов. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – сильные электролиты. Их диссоциация в водных растворах протекает практически необратимо, концентрация OH^- -ионов в растворах велика, поэтому растворы мыльные на ощупь, они разъедают кожу, изменяют окраску индикаторов называются **щелочами**. Гидрат аммиака – слабый электролит, его диссоциация обратима, поэтому концентрация OH^- -ионов в растворах этого основания невелика, но достаточна для изменения цвета индикаторов. Остальные основания практически нерастворимы в воде, ионы OH^- в их растворах практически отсутствуют, поэтому цвет индикаторов в них не изменяется.

По взаимодействию с другими веществами основания подразделяются на типичные и амфотерные. **Типичными** являются те основания, которым соответствуют основные оксиды: это все щёлочи, а также Mg(OH)_2 , La(OH)_3 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 и др. **Амфотерными** являются те основания, которым соответствуют амфотерные оксиды. Это Be(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Sn(OH)_2 , Sn(OH)_4 , Pb(OH)_2 , Pb(OH)_4 , Mn(OH)_4 и др.

Необходимо иметь в виду ещё одну классификацию оснований – по числу гидроксогрупп в составе одной формульной единице. Основания с одним гидроксид-ионом называются одно-кислотными, с двумя – двухкислотными, с тремя – трёхкислотными и с четырьмя – четырёхкислотными. Классификация оснований представлена на рис. 2.

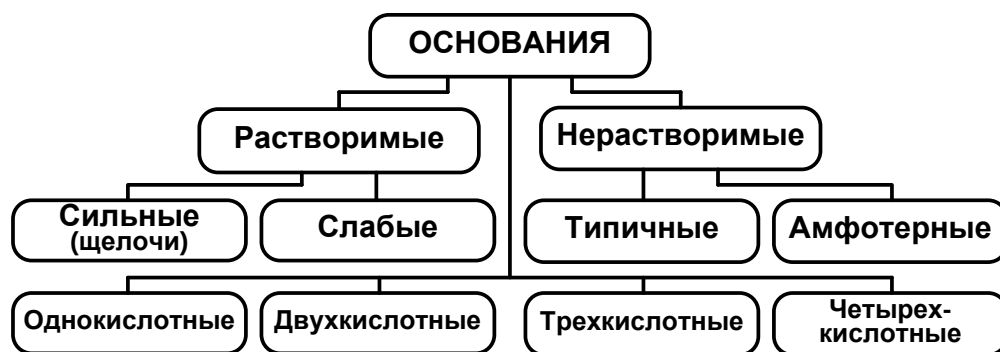
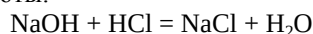
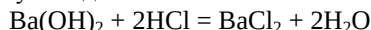


Рис. 2. Схема классификации оснований

Примечание. Кислотность основания равна количеству одноосновной кислоты, затрачиваемой на реакцию с одним молем данного основания. На взаимодействие с одним молем однокислотного основания требуется один моль одноосновной кислоты:



Если основание двухкислотное, то требуется два моля кислоты:



А если в реакции участвует один моль трёх- или четырёхкислотного основания, то затрачивается три или четыре моля кислоты:



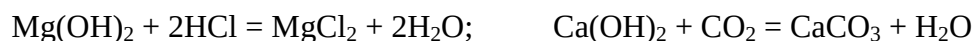
3.2. Номенклатура оснований

Названия оснований состоят из слова «гидроксид» и названия металла в родительном падеже: KOH – гидроксид калия, Ba(OH)₂ – гидроксид бария, Al(OH)₃ – гидроксид алюминия т.д. Если металл образует несколько оснований, то указывается валентность (степень окисления) металла римской цифрой в скобках после названия: Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II), Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III), Sn(OH)₂ – гидроксид олова (II), Sn(OH)₄ – гидроксид олова (IV) и т.д.

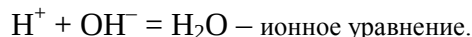
Несуществующее основание NH₄OH называется гидроксидом аммония (NH₄⁺ – катион аммония).

3.3. Свойства оснований

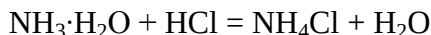
Типичные основания взаимодействуют с кислотами и с кислотными оксидами с образованием солей и воды:



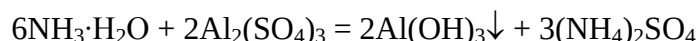
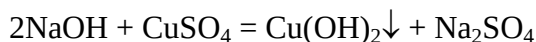
Взаимодействие щелочей с кислотами называется реакцией *нейтрализации*. В реакции нейтрализации H⁺-катионы кислот и OH⁻-анионы щелочей соединяются в молекулы воды, поэтому среда раствора с химической точки зрения становится нейтральной. Типичный пример реакции нейтрализации:



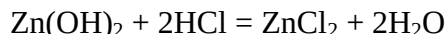
Гидрат аммиака взаимодействует с кислотами с образованием солей аммония и воды:



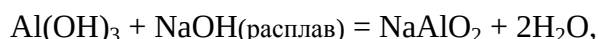
Щелочи и гидрат аммиака взаимодействуют с растворами солей с образованием нерастворимых оснований:



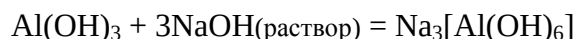
Амфотерные основания взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами. В реакциях с кислотами они проявляют свойства типичных оснований:



Но при взаимодействии со щелочами амфотерные основания проявляют свойства кислот. При сплавлении со щелочами образуются обычные соли (оксосоли) и вода:



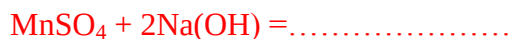
а при взаимодействии с растворами щелочей – комплексные соли (гидроксосоли):



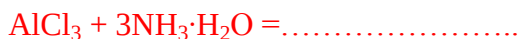
3.4. Получение оснований

Способы получения оснований следующие (продукты реакций напишите самостоятельно).

1. Нерастворимые неамфотерные основания получают взаимодействием щелочей с растворами солей:



Но если получаемое этим способом основание является амфотерным, оно взаимодействует с избытком щёлочи. Поэтому при получении амфотерных оснований вместо щелочей используют раствор аммиака:



2. Нерастворимые основания получают также с помощью солей, которые в водных растворах дают щелочную среду вследствие гидролиза. Одной из таких солей является карбонат натрия:

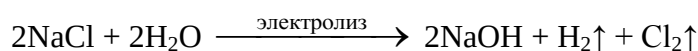


3. Щелочи получают взаимодействием щелочных металлов или их оксидов с водой:



Самыми распространенными основаниями являются щелочи NaOH и Ca(OH)₂, которые получают в больших количествах.

Гидроксид натрия получают электролизом водного раствора хлорида натрия:



Гидроксид кальция получают взаимодействием с водой оксида кальция, получаемого разложением природного соединения – карбоната кальция:



4. Кислоты

Кислотами называются вещества, при электролитической диссоциации которых в водных растворах в качестве катионов образуются только катионы водорода H^+ и никаких других катионов не образуется.

Анионы, образующиеся при диссоциации кислот, называются кислотными остатками.

Диссоциация многих кислот протекает необратимо; в этом случае в схеме диссоциации ставится знак равенства. Но ряд кислот диссоциирует обратимо; в этом случае в схеме диссоциации ставится знак обратимости



4.1. Состав и классификация кислот

Кислоты классифицируются по составу кислотного остатка (по содержанию в них кислорода), количеству катионов водорода в одном моле кислоты (которые могут замещаться атомами металлов), по растворимости в воде и по силе.

По составу кислотного остатка кислоты подразделяются на **бескислородные** (HF, HCl, HBr, HI, H₂S, HCN и т.д.) и **кислородосодержащие** (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, H₂SiO₃ и т.д.)

Многие свойства кислот определяются концентрацией катионов водорода в их растворах, которая зависит от полноты диссоциации молекул. Кислоты, диссоциирующие практически нацело, называются **сильными**, а кислоты, диссоциирующие обратимо, – **слабыми**. Наиболее распространённые сильные кислоты – это HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄, а наиболее часто встречающиеся слабые кислоты – это HNO₂, H₂SO₃, H₂S, HClO, HClO₂, HCN и органическая уксусная кислота CH₃COOH. Принято считать, что все кислоты – растворимые в воде соединения. Действительно, растворимых кислот большинство, но встречаются и **малорастворимые** кислоты, например H₂SiO₃, H₂SnO₃, H₃BO₃. Классификация кислот показана на рис. 3.

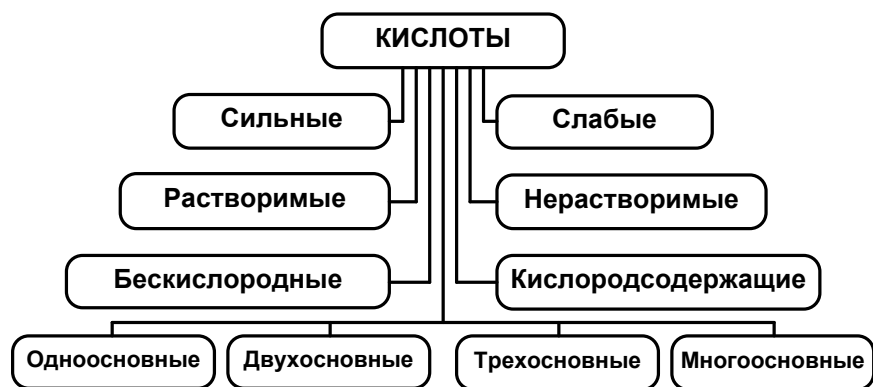
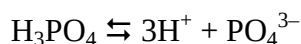


Рис. 3. Схема классификации кислот

По количеству катионов водорода кислоты подразделяются на **одноосновные** (HCl, HNO₃, HClO₃), **двухосновные** (H₂S, H₂SO₄, H₂CO₃) и **многоосновные** (H₃PO₄, H₄SiO₃, H₆TeO₆).

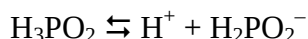
У большинства кислот их основность равна числу атомов водорода в молекуле. Но встречаются кислоты, в которых основность меньше числа атомов водорода. Например, в молекуле фосфорной кислоты H₃PO₄ содержится три атома водорода и её основность равна трём, т.к. при диссоциации из одной молекулы образуются три катиона водорода:



В молекуле фосфористой кислоты H₃PO₃ содержится также три атома водорода, но основность её равна двум, так как при диссоциации образуются не три, а только два катиона водорода:



Третий пример – фосфорноватистая кислота H₃PO₂, которая, несмотря на наличие трёх атомов водорода в её молекуле, является одноосновной. Её диссоциация в воде идёт с образованием только одного катиона водорода по схеме:



Различие основности этих кислот объясняется тем, что в молекуле H₃PO₄ атомы водорода по своим химическим связям с другими атомами равноценны – каждый из них соединен с атомом кислорода. В молекулах H₃PO₃ и H₃PO₂ атомы водорода по химическим связям с другими атомами не равноценны: в первой из них два атома соединены с атомами кислорода, а один – с атомом фосфора, а во второй только один атом водорода соединяется с атомом кислорода, а два – с атомом фосфора. Это различие хорошо видно при сравнении структурных формул кислот.

Ортофосфорная H ₃ PO ₄	Фосфористая H ₃ PO ₃	Фосфорноватистая H ₃ PO ₂
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \diagdown \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \text{H}-\text{O} \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \diagdown \quad \text{H} \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$

При диссоциации молекул происходит разрыв полярных связей H–O, а практически неполярная связь P–H не разрывается. Поэтому H₃PO₄ – трёхосновная кислота, H₃PO₃ – двухосновная, а H₃PO₂ – одноосновная.

Примечание. Следует иметь в виду, что заряд кислотного остатка – аниона, образующегося при диссоциации кислоты, равен основности этой кислоты.

4.2. Номенклатура кислот

Названия бескислородных кислот начинаются с названия неметалла с окончанием **-о** и прибавлением слова водородная: HF – фтороводородная, HCl – хлороводородная, HBr – бромоводородная, H₂S – сероводородная. Кислота HCN имеет название циановодородная.

Названия кислородосодержащих кислот производятся от русских названий кислотообразующих элементов с различными суффиксами, которые необходимо строго выдерживать.

Если элемент образует две кислоты, то используются суффиксы **-н** и **-ист**: первый – при максимальной валентности кислотообразующего элемента, а второй, если валентность не максимальная.

$\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ – серная кислота, $\overset{+4}{\text{H}_2\text{SO}_3}$ – сернистая кислота;

$\overset{+5}{\text{HNO}_3}$ – азотная кислота, $\overset{+3}{\text{HNO}_2}$ – азотистая кислота.

В названиях некоторых кислот суффикс **-н** заменяется суффиксами **-ов** и **-ев**: H_2CrO_4 – хромовая кислота, H_2SiO_3 – кремниевая кислота.

Галогены хлор, бром и йод, кроме бескислородных, образуют по четыре кислородосодержащих кислоты при валентности VII, V, III и I. В названиях этих кислот используются, по мере понижения валентности, суффиксы **-н**, **-оват**, **-ист** и **-оватист**: HClO_4 – хлорная, HClO_3 – хлорноватая, HClO_2 – хлористая, HClO – хлорноватистая.

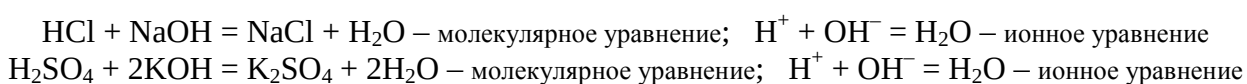
Существуют кислоты, образованные одним и тем же элементом в одной и той же степени окисления, но состав их различен. В этом случае к названию кислоты с наименьшим содержанием атомов водорода и кислорода добавляется префикс (приставка) **мета-**, с наибольшим **орто-**, а при промежуточном содержании атомов водорода и кислорода (в расчёте на один атом кислотообразующего элемента) – **пиро-**: HPO_3 – метафосфорная кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – пиропфосфорная кислота.

В справочнике приведены формулы и названия 38 наиболее распространённых кислот.

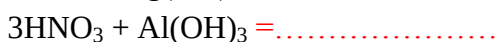
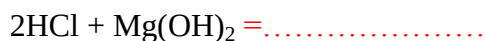
4.3. Свойства кислот

В безводном состоянии кислоты представляют собой жидкие (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4), газообразные (HF , HCl , HBr , HI , H_2S) и твёрдые (H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , H_3BO_3) вещества. Большинство из них хорошо растворяются в воде, растворы имеют кислый вкус, разъедают кожу, изменяют цвет индикаторов.

Сильные кислоты взаимодействуют со щелочами с образованием соли и воды. Эти реакции, как указывалось ранее, называются реакциями нейтрализации, т.к. кислотная среда кислоты и щелочная среда щёлочи превращаются в нейтральную среду воды. Ионное уравнение реакций нейтрализации одинаково, независимо от вида кислоты и щёлочи (образование воды):



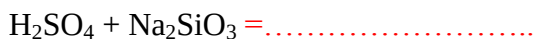
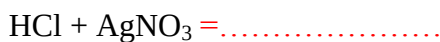
Кислоты взаимодействуют и с другими основаниями (как с типичными, так и с амфотерными) с образованием соли и воды (продукты реакций напишите самостоятельно):



Кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



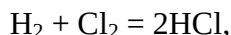
Возможно взаимодействие кислот с солями, если при этом образуются малорастворимые или газообразные вещества:



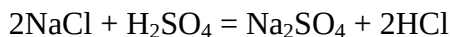
Большое практическое значение имеет взаимодействие кислот с металлами, которое рассматривается в лекции, посвящённой свойствам металлов.

4.4. Получение кислот

Бескислородные кислоты получают из простых веществ или из солей этих кислот. Например, хлороводородную кислоту в настоящее время получают по реакции водорода с хлором

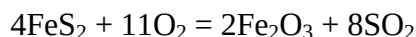


а раньше ее получали из поваренной соли (отсюда название: соляная кислота):

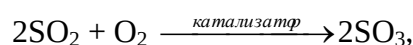


Среди кислородосодержащих кислот особое значение имеют серная, азотная, и ортофосфорные кислоты, которые в химической промышленности получают в больших количествах.

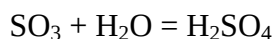
Сырьём для получения серной кислоты является природное соединение пирит, формула которого FeS_2 . Вначале его сжигают, получая оксид серы (IV):



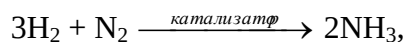
На следующей стадии технологического процесса оксид серы (IV) окисляется до оксида серы (VI):



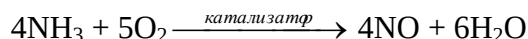
из которого на последней стадии процесса получают серную кислоту:



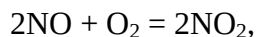
В производстве азотной кислоты сначала получают аммиак



который затем окисляется до оксида азота (II):

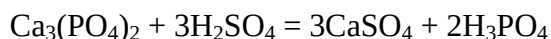


Оксид азота (II) самопроизвольно окисляется до оксида азота (IV):



из которого получают азотную кислоту: $2\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

Ортофосфорную кислоту, которая используется в производстве фосфорных удобрений, получают из природного соединения ортофосфата кальция (фосфорита):



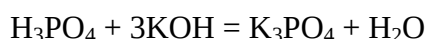
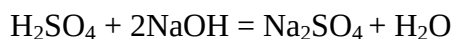
5. Соли

5.1. Состав и классификация солей

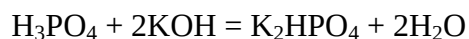
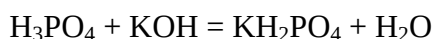
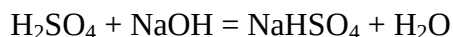
Солями называются *соединения, состоящие из катионов металлов (или аммония) и анионов – кислотных остатков*: KCl , Na_2SO_4 , K_3PO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т.д.

Соли можно рассматривать как продукты взаимодействия кислот с основаниями, при этом могут получаться нормальные, кислые и основные соли.

Нормальные соли (их называют также **средними**) образуются в том случае, когда количеств кислоты и основания достаточно для полного взаимодействия:

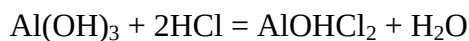
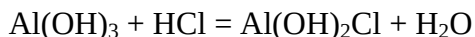


Кислые соли (или **гидросоли**) образуются при недостатке основания, когда катионов металла в составе основания недостаточно для замещения всех катионов водорода в молекуле кислоты:



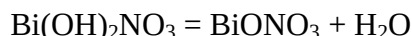
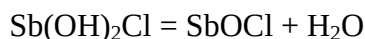
В кислых солях в составе кислотных остатков содержится водород. Кислые соли возможны для многоосновных кислот и невозможны для одноосновных.

Оснóвные соли (или **гидроксосоли**) образуются при избытке основания, когда анионов кислотных остатков недостаточно для полного замещения всех гидроксогрупп в основании:



В оснóвных солях содержатся гидроксогруппы. Оснóвные соли возможны для металлов с валентностью II и выше и невозможны для одновалентных металлов.

Некоторые оснóвные соли самопроизвольно разлагаются с выделением воды; при этом образуются **оксосоли**, например:



Оксосоли обладают всеми свойствами оснóвных солей.

Таким образом, по составу и химическим свойствам, которые зависят от состава, соли подразделяются на четыре типа: нормальные, кислые, оснóвные и оксосоли. Соответствующая схема классификации солей приведена на рис. 4.

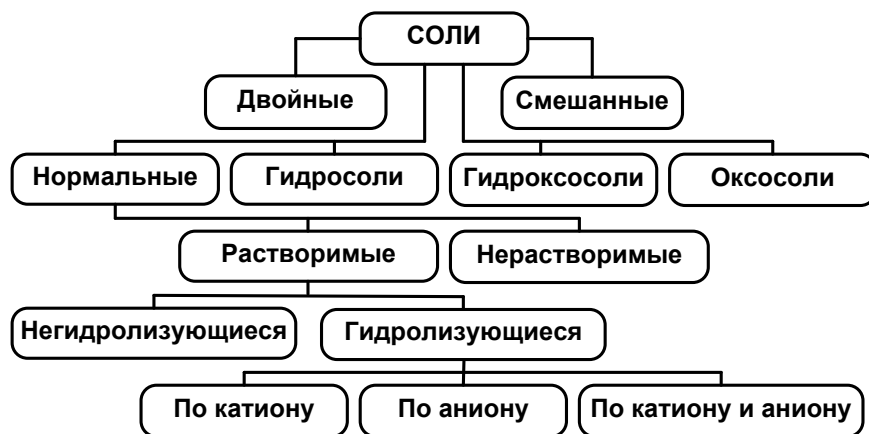


Рис. 4. Схема классификации солей

Существуют также двойные и смешанные соли. **Двойные** соли содержат два различных катиона и один анион, например: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, KNaCO_3 , $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. **Смешанные** соли, наоборот, содержат один катион и два разных аниона; примером смешанной соли является т.н. хлорная (белильная) известь – смешанная соль хлорида и гипохлорита кальция $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO})_2$, формулу которой записывают в виде CaOCl_2 .

Многие соли в твёрдом состоянии являются **кристаллогидратами**, т.е. содержат в своём составе воду, например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Но выделять кристаллогидраты в отдельную группу нельзя, т.к. вода может быть в составе любой соли.

Существует также классификация солей по растворимости в воде и по типу гидролиза. Эти классификации рассматриваются при изучении растворов.

5.2. Номенклатура солей

Названия солей связаны с названиями соответствующих кислот: соли хлороводородной кислоты называются хлоридами, серной – сульфатами, азотной – нитратами, азотистой – нитритами и т.д. Таким образом, если в названии кислот используются русские названия химических элементов, то в названиях солей – соответствующие латинские названия этих элементов. В справочнике приведены названия нормальных солей 38 наиболее распространённых кислот.

Названия кислых солей имеют приставку **гидро-** (один атом водорода) или **дигидро-** (два атома водорода) к названию аниона: K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, KH_2PO_4 – дигидрофосфат

калия, NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия и т.д. Названия основных солей имеют приставку **гидроксо-** или **дигидроксо-** к названию катиона металла: $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат гидроксиалюминия; $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксохрома (III) и т.д. Названия оксосолей имеют приставку **оксо-** или **диоксо-** к названию катиона металла: BiOCl – хлорид оксисмута (III), TiOBr_2 – бромид оксититана (IV), $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ – нитрат диоксиурана (VI).

В названиях двойных солей катионы, а в названиях смешанных солей анионы записываются один за другим через дефис: KNaCO_3 – карбонат натрия-калия, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ – сульфат железа (III)-аммония, CaOCl_2 – гипохлорит-хлорид кальция.

Названия кристаллогидратов начинаются с указания количества (греческими названиями чисел) связанной воды: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – пентагидрат сульфата меди (II), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – декагидрат карбоната натрия и т.д.

5.3. Свойства солей

Соли – твёрдые кристаллические вещества с ионными химическими связями между катионами и анионами. Химические свойства солей обусловлены их взаимодействием с металлами, кислотами, щелочами и солями.

Соли взаимодействуют с металлами: более активный металл вытесняет менее активные из растворов их солей (продукты реакций напишите самостоятельно):



Соли взаимодействуют с кислотами (продукты реакций напишите самостоятельно):



Соли взаимодействуют со щелочами (продукты реакций напишите самостоятельно):



Соли взаимодействуют между собой (продукты реакций напишите самостоятельно):



Все эти реакции протекают в растворах потому, что один из образующихся продуктов нерастворим, улетучивается в виде газа или представляет собой слабый электролит.

Многие соли разлагаются при нагревании с образованием двух оксидов – основного и кислотного (продукты реакций напишите самостоятельно):



а соли аммония с образованием аммиака и хлороводорода:

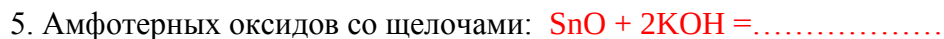
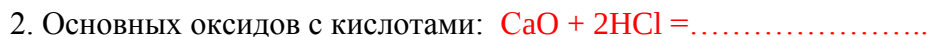


Важнейшим химическим свойством солей является их гидролиз. Он рассматривается при изучении растворов.

5.4. Получение солей

Способы получения солей многочисленны и уже встречались при описании свойств оксидов, оснований и кислот. Тем не менее, перечислим их снова с примерами.

Соли образуются при взаимодействии (продукты реакций напишите самостоятельно).



7. Амфотерных оксидов с кислотными оксидами: $\text{ZnO} + \text{SO}_3 = \dots\dots\dots$
8. Амфотерных оксидов с основными оксидами: $\text{ZnO} + \text{Na}_2\text{O} = \dots\dots\dots$
9. Кислот со щелочами (реакция нейтрализации): $\text{HCl} + \text{NaOH} = \dots\dots\dots$
10. Оснований с кислотами: $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \dots\dots\dots$
11. Амфотерных оснований со щелочами: $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KOH} = \dots\dots\dots$
12. Металлов с кислотами: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots\dots\dots$
13. Металлов с солями: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \dots\dots\dots$
14. Щелочей с солями: $2\text{NaOH} + \text{FeCl}_2 = \dots\dots\dots$
15. Кислот с солями: $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{SiO}_3 = \dots\dots\dots$
16. Солей с солями: $\text{AgNO}_3 + \text{KBr} = \dots\dots\dots$

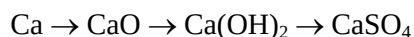
Все способы получения солей можно сгруппировать в 5 групп.

1. Взаимодействие металлов с неметаллами, с кислотами и солями (1, 12, 13).
2. Взаимодействие основных оксидов с кислотами, кислотных – со щелочами и основных оксидов и кислотных оксидов между собой (2, 3, 6).
3. Взаимодействие амфотерных оксидов с кислотами и кислотными оксидами, со щелочами и основными оксидами (4, 5, 7, 8).
4. Взаимодействие всех оснований с кислотами и амфотерных – со щелочами (9, 10, 11).
5. Взаимодействие солей со щелочами и кислотами и между собой (14, 15, 16).

6. Взаимосвязь между классами веществ

Между классами веществ существует возможность их взаимного превращения: из простых веществ получают оксиды, из оксидов – основания или кислоты, из кислот – соли. Возможен и обратный переход от солей к основаниям или кислотам, от оснований или кислот к оксидам, а от оксидов к простым веществам.

Пример 1. Напишите уравнения реакций для осуществления цепочки превращений:



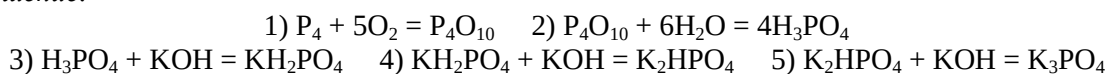
Решение.



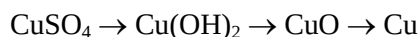
Пример 2. Напишите уравнения реакций для осуществления цепочки превращений:



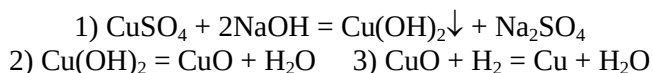
Решение.



Пример 3. Напишите уравнения реакций для осуществления цепочки превращений:



Решение.



Подобная связь классами соединений, позволяющая получать вещество одного класса из вещества другого класса, называется **генетической**. Но необходимо иметь в виду, что не всегда одно вещество из другого можно получить напрямую. Например, гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ нельзя получить взаимодействием оксида меди (II) с водой. Тогда применяют косвенный путь: на оксид меди (II) действуют кислотой и получают соль, а из соли действием щелочи получают гидроксид меди (II).

Генетическая связь между основными классами веществ показана на рис. 5.

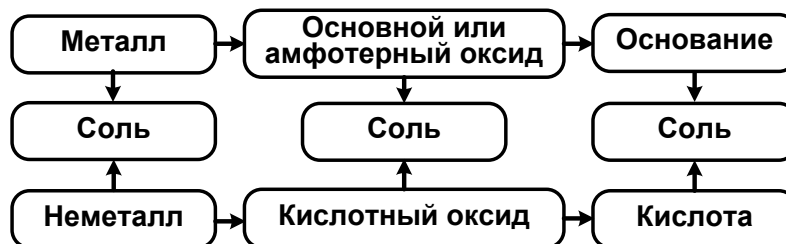


Рис.5. Генетическая связь между основными классами неорганических веществ

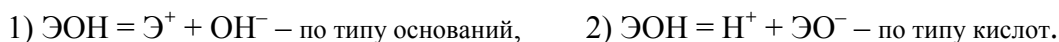
7. Современный подход к классификации оснований и кислот

Химия, как и вся наука, быстро развивается. По мере её развития пересматриваются многие понятия. Пересматриваются взгляды и на классификацию неорганических соединений.

В настоящее время основания и кислородсодержащие кислоты рассматриваются как соединения одного класса – гидроксиды, т.е. продукты присоединения воды к оксидам (дословно: водные оксиды). Современное определение таково.

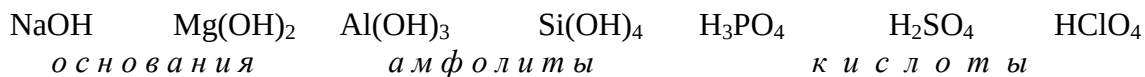
Гидроксиды – химические соединения оксидов с водой. Гидроксиды многих металлов – основания, а неметаллов – кислоты. Гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, называются амфотерными.

Все гидроксиды имеют в своём составе один или несколько атомов кислорода, которые одновременно связаны с атомами водорода и элемента. Общая формула простейших гидроксидов ЭОН. Деление гидроксидов на основания и кислоты определяется их диссоциацией при растворении в воде. Характер диссоциации зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н и может протекать по двум типам:

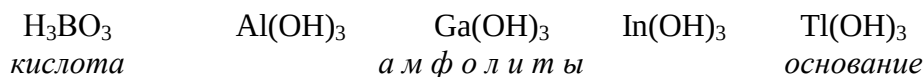


Гидроксиды, в которых связь Э–О сильно полярна и имеет небольшую прочность, диссоциируют по первому типу – это типичные основания. Гидроксиды, в которых связь Э–О обладает небольшой полярностью, но большей, чем связь О–Н, прочностью, диссоциируют как кислоты. Но у многих гидроксидов обе связи мало отличаются по степени полярности и по прочности, поэтому они диссоциируют одновременно по обоим типам – это амфотерные основания или **амфолиты**.

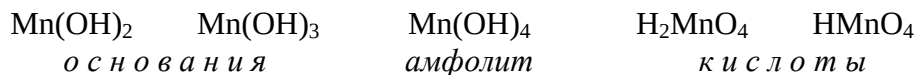
Тип диссоциации гидроксида зависит от валентности (степени окисления) элемента. С увеличением валентности связь Э–О упрочняется, а связь О–Н ослабевает. Поэтому кислотные свойства гидроксидов усиливаются в периодах периодической системы:



ослабевают в группах:



а у гидроксидов одного элемента усиливаются при увеличении его валентности:



Общая схема классификации неорганических соединений на три (а не четыре) основных класса (оксиды, гидроксиды, соли) приведена на рис. 6.

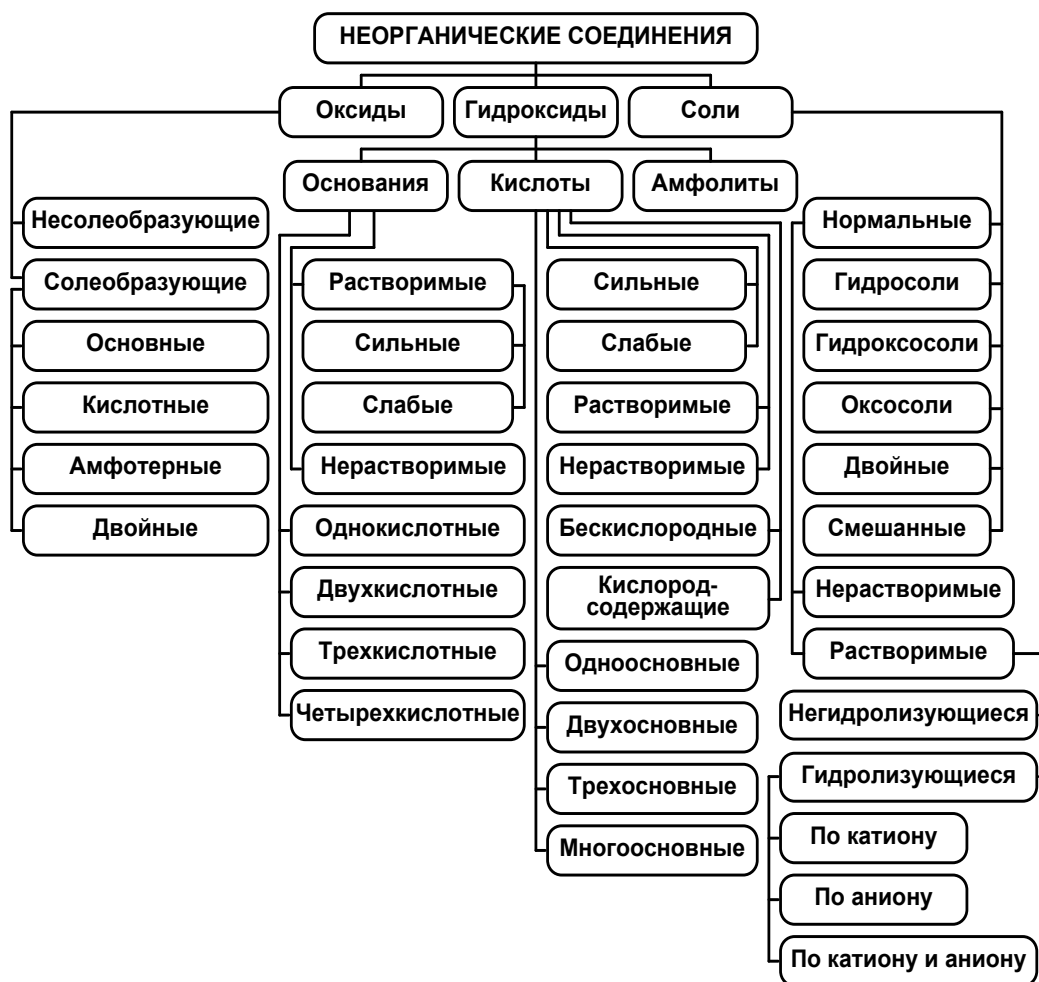


Рис. 6. Современная классификация неорганических соединений

8. Тривиальные названия неорганических соединений

На практике, в технической и учебной литературе применяются исторически сложившиеся названия (тривиальные), к которым все привыкли, и от которых пока нет смысла отказываться. Природные соединения (минералы) имеют свои названия, которые часто не совпадают с химическими названиями. В справочнике (пособие 10) приведены наиболее часто встречающиеся тривиальные названия неорганических веществ, минералов и смесей.

9. Тест для самоконтроля

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

1. Какое название соответствует соли $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$?
 - 1) гидрокарбонат меди (II)
 - 2) карбонат гидроксомеди (II)
 - 3) карбонат дигидроксомеди (II)
 - 4) дигидрокарбонат меди (II)
2. Какое вещество имеет название гидрофосфат кальция?
 - 1) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 - 2) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
 - 3) $(\text{CaOH})_3\text{PO}_4$
 - 4) CaHPO_4
3. Какая из кислот может образовывать кислые соли?
 - 1) HCl
 - 2) HNO_3
 - 3) H_2S
 - 4) HClO_4
4. Какие основания могут образовывать основные соли?
 - 1) NaOH
 - 2) KOH
 - 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - 4) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

5. В каком списке содержатся только кислотные оксиды?

- 1) K_2O , MnO_2 , SO_2 2) P_2O_5 , SO_3 , CO_2 3) CO_2 , BaO , SiO_2

6. Какое основание обладает амфотерными свойствами?

- 1) $La(OH)_3$ 2) $Mg(OH)_2$ 3) $Al(OH)_3$ 4) $LiOH$

7. Какое основание относится к щелочам?

- 1) $Al(OH)_3$ 2) $Mg(OH)_2$ 3) $Zn(OH)_2$ 4) $Ca(OH)_2$

8. С каким веществом будет взаимодействовать гидроксид натрия?

- 1) CaO 2) Na_2O 3) CO_2 4) $CaCO_3$

9. Какое взаимодействие является реакцией нейтрализации?

- 1) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ 2) $Na + H_2SO_4 \rightarrow$
3) $NaOH + CO_2 \rightarrow$ 4) $KOH + H_2SO_4 \rightarrow$

10. В какой паре вещества могут химически взаимодействовать между собой?

- 1) SO_3 и HNO_3 2) CO_2 и NO_2 3) CaO и P_2O_5 4) CaO и BaO

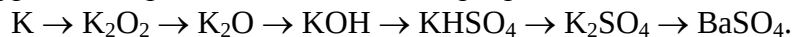
10. Задания для самостоятельной работы

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

1. Распределите по классам и группам и напишите названия соединений: $CaSO_4$, MgO , $CaCl_2$, Na_2HPO_4 , H_2SO_3 , H_2S , $Pb(OH)_2$, N_2O_5 , $Mg(OH)Cl$, $Fe(OH)_3$, $KHCO_3$.

2. Какие из 10 оксидов непосредственно взаимодействуют с водой: BaO , SO_3 , CaO , SiO_2 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , NO_2 , ZnO ? Напишите уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций для цепочки превращений:



4. Напишите уравнения реакций для цепочки превращений: железо $\rightarrow$ нитрат железа (III) $\rightarrow$ гидроксид железа (III) $\rightarrow$ оксид железа (III) $\rightarrow$ железо $\rightarrow$ сульфат железа (II) $\rightarrow$ гидроксид железа (II) $\rightarrow$ гидроксид железа(III) $\rightarrow$ феррит калия.

5. Концентрированная серная кислота, твёрдый гидроксид натрия и фосфорный ангидрид применяются для осушки газов. Какие из них можно, а какой нельзя использовать для осушки углекислого газа? Приведите обоснование ответа.

Тема 3. Окислительно-восстановительные реакции

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(15). Определять степень окисления элементов в любом соединении, отличать ОВР от реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов.
- 2.(16). Находить в ОВР окислитель, восстановитель и среду.
- 3.(17). Устанавливать тип ОВР: межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирования, конпропорционирования.
- 4.(18). Определять стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса.
- 5.(19). Вычислять эквивалентные массы восстановителей и окислителей.

По этой теме проводится лабораторная работа, в ходе которой студенты самостоятельно проводят несколько интересных окислительно-восстановительных реакций. Теоретический материал этой темы включает следующие элементы содержания.

1. Классификация химических реакций
2. Степень окисления
3. Окислительно-восстановительные реакции
4. Окислители и восстановители
5. Окислительно-восстановительная двойственность
6. Классификация окислительно-восстановительных реакций
7. Уравнения окислительно-восстановительных реакций
8. Реакции с участием пероксидов
9. Эквиваленты восстановителей и окислителей

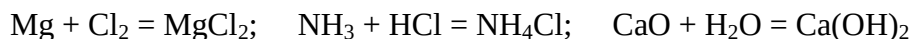
1. Классификация химических реакций

Химические превращения одних веществ в другие называется **химическими реакциями**. Химические реакции классифицируются по разным признакам. В каждом разделе химии используется своя классификация реакций, необходимая при изучении тех или иных закономерностей их протекания. Например, в термохимии реакции подразделяются на экзотермические и эндотермические, в химической термодинамике – на самопроизвольные и не самопроизвольные, в химической кинетике – на простые и сложные. При изучении растворов рассматриваются ионообменные реакции и реакции гидролиза, а при изучении электрохимических процессов – токообразующие реакции в химических источниках электроэнергии и реакции электролиза.

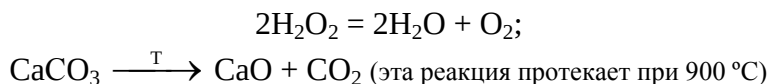
Но в начале изучения химии необходимо усвоить две самые общие классификации химических реакций: 1) по изменению состава продуктов по сравнению с составом реагентов и 2) по изменению степени окисления элементов.

По первому признаку (по изменению состава продуктов по сравнению с составом реагентов) химические реакции подразделяются на реакции соединения, разложения, замещения и обмена.

В реакциях **соединения** из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество:



В реакциях **разложения**, наоборот, из одного вещества образуются несколько новых веществ, например:



В реакциях **замещения** атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, например:



В реакциях **обмена** два вещества обмениваются своими составными частями, образуя два новых вещества, например:



По второму признаку (по изменению степени окисления элементов), входящих в состав реагентов, различают реакции, протекающие без изменения и с изменением степеней окисления. К реакциям без изменения степеней окисления атомов относятся все реакции обмена и гидролиза (они рассматриваются в разделе «Растворы»), многие реакции разложения и некоторые реакции соединения. Реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, называются **окислительно-восстановительными реакциями**. Далее эти реакции рассматриваются подробно.

2. Степень окисления

В окислительно-восстановительных реакциях происходит изменение степени окисления некоторых (иногда всех) элементов, входящих в состав реагентов, поэтому вначале рассмотрим понятие **степень окисления**. Известно три определения этого понятия.

Самое распространённое определение: *степенью окисления элемента называется условный заряд его атома, вычисленный из предположения, что вещество состоит из ионов*.

Это определение имеет тот недостаток, что, несмотря на оговорку об условности, невольно закрепляет неправильное представление об ионном строении веществ. В действительности чисто ионных связей не бывает, а реальные заряды атомов в веществах (эффективные заряды) далеко не равны их степеням окисления.

Второе определение: *степенью окисления элемента в веществе называется его стехиометрическая валентность, взятая со знаком плюс или минус в соответствии с общепринятым делением элементов на электроположительные (знак плюс) и электроотрицательные (минус)*.

Это определение наиболее точно выражает сущность понятия, но встречаются соединения, в которых трудно определить знак степени окисления элемента, например, соединения двух неметаллов. В таких случаях сравнивают электроотрицательность элементов, входящих в состав данного соединения. Электроотрицательность характеризует свойство атомов притягивать валентные электроны. Она выражается относительным числом в шкале, в которой за единицу принята электроотрицательность лития. В справочнике (пособие 10) приведены электроотрицательности химических элементов. Электроотрицательность является периодическим свойством; у элементов главных подгрупп в периодах увеличивается, например: $\text{Li}(1,0) - \text{Be}(1,5) - \text{B}(2,0) - \text{C}(2,5) - \text{N}(3,0) - \text{O}(3,5) - \text{F}(4,0)$, а в группах уменьшается, например: $\text{F}(4,0) - \text{Cl}(3,0) - \text{Br}(2,8) - \text{I}(2,5)$. У элементов побочных подгрупп (все они являются металлами) электроотрицательность равна 1,5–1,8. Электроотрицательность водорода равна 2,1.

В бинарных (состоящих из двух элементов) соединениях элемент с большей электроотрицательностью имеет отрицательное значение степени окисления, а его партнер по химической связи – положительное. Например, в оксиде серы (IV) SO_2 сера имеет меньшую, чем кислород, электроотрицательность, поэтому степень окисления серы, равная её валентности, имеет положительный знак (+4), а степень окисления кислорода – отрицательный (–2).

Ещё одно определение: *степенью окисления элемента в веществе называется число электронов, смещенных от атома этого элемента (при положительной степени окисления), или к атому этого элемента (при отрицательной степени окисления), вследствие поляризации химической связи*.

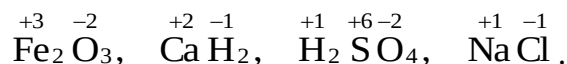
Для уяснения этого понятия необходимо знать электронное строение атомов и механизм образования и поляризации химических связей; эти вопросы в следующей лекции.

Степень окисления элемента определяется по правилам, которые являются следствием рассмотренных определений этого понятия.

1. В простых веществах степень окисления элементов равна нулю.
2. Водород в большинстве соединений имеет степень окисления +1, но в соединениях с металлами (гидридах) она равна –1.
3. Кислород в большинстве соединений находится в степени окисления –2, но в пероксидах его степень окисления равна –1.
4. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления –1.
5. Металлы в соединениях имеют положительную степень окисления, причем, щелочные металлы всегда +1, металлы второй группы (кроме ртути) всегда +2, алюминий всегда +3.

6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле или формульной единице вещества равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Степень окисления указывается над символом атома цифрой со знаком плюс или минус впереди, например:



Примечание. Степень окисления следует отличать от заряда иона, который указывается в верхнем индексе справа цифрой со знаком после цифры (но цифра 1 не ставится), например: Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ .

Пример 1. Определите степень окисления серы в соединениях SO_2 , SO_3 и H_2S .

Решение. Степень окисления водорода (+1) и кислорода (–2) известны. Руководствуясь правилом 6, определяем степень окисления серы: она равна +4 (SO_2), +6 (SO_3) и –2 (H_2S).

Пример 2. Определите степень окисления марганца в соединениях MnO_2 и KMnO_4 .

Решение. В соединении MnO_2 степень окисления марганца определяется довольно просто (по кислороду): +4. Что касается перманганата калия, то здесь необходимо составить и решить несложное алгебраическое уравнение:

$$+1 + x - 8 = 0; \quad x - 7 = 0; \quad x = +7$$

Полученное число является степенью окисления марганца в этом соединении.

Пример 3. Определите степень окисления хрома в соединениях K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Решение. Обозначив неизвестную степень окисления хрома буквой x , составляем и решаем не сложные алгебраические уравнения.

$$1) \text{K}_2\text{CrO}_4: \quad +2 + x - 8 = 0; \quad x = +6.$$

$$2) \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: \quad +2 + 2x - 14 = 0; \quad 2x = 12; \quad x = +6.$$

$$3) \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3: \quad 2x + 3 \cdot (+6) + 12 \cdot (-2) = 0; \quad 2x + 18 - 24 = 0; \quad 2x = 6; \quad x = +3.$$

Таким образом, в двух первых соединениях степень окисления хрома равна +6, а в третьем она равна +3.

Пример 4. Определите степень окисления элементов в соединениях PCl_5 , NH_3 , PH_3 и AsH_3 .

Решение. Численные значения степеней окисления равны валентности элементов, а знаки степеней окисления определяются по их электроотрицательности.

Первое соединение PCl_5 : хлор – более электроотрицательный элемент (его электроотрицательность равна 2,83), чем фосфор (2,06), поэтому степень окисления хлора равна –1, а фосфора +5.

Второе соединение NH_3 : электроотрицательность азота равна 3,07, а водорода 2,20, поэтому степень окисления азота равна –3, а водорода +1; формулу этого соединения (это аммиак) следует записывать H_3N , но исторически сложилось так, что формулу аммиака записывают неверно: NH_3 .

Третье соединение PH_3 : электроотрицательность фосфора (2,06) меньше, чем водорода (2,20), поэтому степени окисления элементов равны +3 и –1; формула соединения (это фосфин) записана правильно.

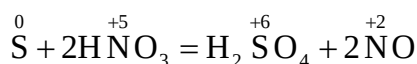
Четвертое соединение AsH_3 : электроотрицательности по шкале Олреда-Рохова мышьяка и водорода одинаковые (2,20), поэтому их степени окисления равны нулю. Но по шкале Полинга водород более электроотрицательный (2,1), чем мышьяк (2,0), поэтому степень окисления элементов в этом соединении равны +3 (As) и –1 (H); формула AsH_3 – правильная, соединение называется арсин.

Пример 5. Определите степень окисления азота в соединениях NH_4NO_3 и NH_4NO_2 .

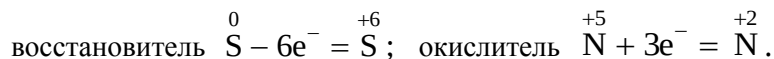
Решение. В формульной единице каждого из этих соединений имеется по два атома азота в различных степенях окисления. Первый атом в обоих соединениях входит в состав катиона аммония NH_4^+ и степень его окисления равна –3. Другой атом азота в первом соединении входит в состав нитрат-иона NO_3^- , поэтому степень его окисления равна +5, а во втором соединении – в состав нитрит-иона NO_2^- , поэтому степень его окисления равна +3.

3. Окислительно-восстановительные реакции

В окислительно-восстановительных реакциях одни атомы (в составе восстановителя) отдают электроны, а другие атомы (в составе окислителя) их принимают. Так, например, для реакции

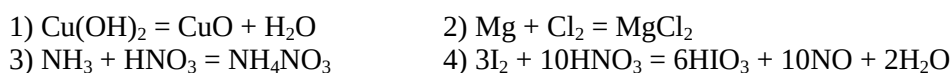


процессы отдачи и присоединения электронов можно записать следующими электронными схемами:



Но следует заметить, что такие схемы условны, так как в большинстве окислительно-восстановительных реакций отдельные атомы электронов не отдают и не присоединяют. Изменение степени окисления элементов является результатом изменения состава и строения всех веществ, участвующих в реакции.

Пример 6. Среди данных уравнений укажите уравнения окислительно-восстановительных реакций:



Решение. В первой и третьей реакциях степень окисления атомов не изменяется. Во второй реакции магний и хлор в левой части уравнения имеют нулевую степень окисления, а в правой части, в составе хлорида магния +2 и –1, соответственно. В четвёртой реакции изменяется степень окисления иода (слева 0, справа +5) и азота (слева +5, справа +2). Следовательно, уравнения 2 и 4 – это уравнения окислительно-восстановительных реакций.

4. Окислители и восстановители

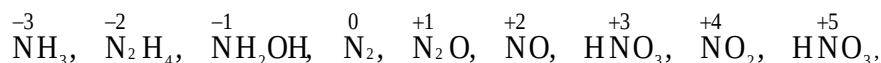
Восстановителем называется *вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления*. **Окислителем** называется *вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления при протекании реакции*.

С точки зрения электронной теории, окислением называют процесс **отдачи** электронов. Вещество, присоединяющее электроны и вызывающее таким образом окисление другого вещества, называется **окислителем**. Окислителями являются большинство неметаллов (галогены, кислород, сера и др.), многие кислородосодержащие кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO , H_2SeO_4) и их соли (NaNO_3 , KClO_3 , NaClO_2 , NaClO); соединения металлов в высших положительных степенях окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2FeO_4).

Восстановлением, согласно электронной теории, называют процесс **присоединения** электронов. Вещество, отдающее электроны (и этим вызывающее восстановление другого вещества), называется **восстановителем**. Восстановителями являются металлы, соединения металлов в низших степенях окисления (FeSO_4 , SnCl_2 , CrCl_3 , MnSO_4 и др.), некоторые неметаллы (водород, углерод), соединения неметаллов в отрицательных степенях окисления (NH_3 , H_2S , HI , KI); соединения неметаллов в немаксимальных положительных степенях окисления (SO_2 , H_2SO_3 , HNO_2 , NaNO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_2).

5. Окислительно-восстановительная двойственность

Многие вещества в зависимости от партнёра по реакции и условий её проведения могут быть как восстановителями, так и окислителями. Способность многих веществ быть как восстановителями, так и окислителями, называется **окислительно-восстановительной двойственностью**. Например, в ряду соединений, расположенных по возрастанию степени окисления азота



аммиак обладает только восстановительными свойствами, так как в его составе азот находится в крайней отрицательной степени окисления, которая может только повышаться. Азотная кислота, наоборот, обладает только окислительными свойствами, так как азот в ней находится в крайней положительной степени окисления, которая может только понижаться. Остальные вещества, в которых азот находится в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Таким образом, *окислительно-восстановительной двойственностью обладают вещества, в состав которых входят элементы в промежуточных степенях окисления*.

Пример 7. Среди данных соединений укажите окислители, восстановители и вещества с окислительно-восстановительной двойственностью: 1) FeCl_3 , K_2FeO_4 , Fe ; 2) K_2S , H_2SO_4 , Na_2SO_3

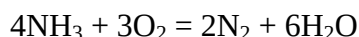
Решение. В перечне 1 степень окисления железа в соединениях равна +3 (FeCl_3), +6 (K_2FeO_4) и 0 (Fe), следовательно окислителями являются феррат калия K_2FeO_4 , восстановителем – железо (Fe), а хлорид железа (III) FeCl_3 обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

В перечне 2 окислителем является серная кислота (степень окисления серы +6 – максимальная), восстановителем – H_2S (степень окисления серы –2 – минимальная), а двойственными свойствами обладает сульфит натрия Na_2SO_3 (степень окисления серы +4 – промежуточная).

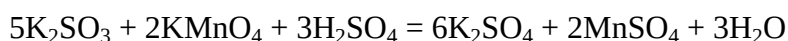
6. Классификация окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции обычно подразделяются на четыре типа: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирование и конпропорционирование.

В **межмолекулярных** окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель – различные вещества. Например, в реакции



окислителем является кислород O_2 , а восстановителем аммиак NH_3 , а в реакции



окислитель – перманганат калия KMnO_4 , а восстановителем – сульфит калия K_2SO_3 .

Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции отличаются тем, что элементы окислитель и восстановитель (разные элементы) содержатся в составе одного и того же соединения. Например, в реакции



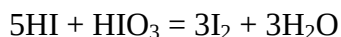
восстановителем являются атомы азота, а окислителем атомы хрома в составе разлагающегося дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Диспропорционирование (или **дисмутация**) отличается тем, что окисляются и восстанавливаются атомы одного и того же элемента. Например, в реакции

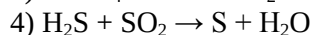
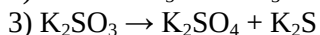
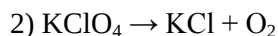


окисляются и восстанавливаются атомы хлора.

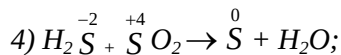
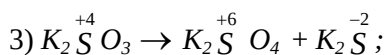
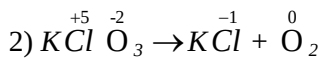
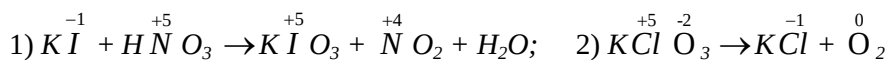
Реакции **конпропорционирования** – это реакции, обратные реакциям диспропорционирования. В таких реакциях атомы одного и того же элемента (в разных соединениях и в различных степенях окисления) окисляют и восстанавливают друг друга; обычно продуктом этих реакций является простое вещество, в котором этот элемент имеет нулевую степень окисления:



Пример 8. Определите тип каждой из данных окислительно-восстановительных реакций:



Решение. Запишем схемы реакций с указанием степени окисления тех элементов у которых она изменяется:



В первой реакции восстановитель (KI) и окислитель (HNO_3) – разные вещества, следовательно, эта реакция межмолекулярная.

Во второй реакции окислитель (хлор) и восстановитель (кислород) находятся в составе одного вещества (KClO_3), поэтому данная реакция внутримолекулярная.

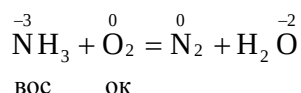
В третьей реакции окисляется и восстанавливается один и тот же элемент – сера в составе K_2SO_3 , поэтому в данной реакции происходит диспропорционирование серы.

В последней реакции окисляется и восстанавливается один и тот же элемент сера в составе H_2S и SO_2 , поэтому данная реакция – реакция конпропорционирования.

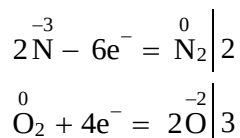
7. Уравнения окислительно-восстановительных реакций

Определение коэффициентов перед формулами веществ (стехиометрических коэффициентов) в уравнениях окислительно-восстановительных реакций проводят двумя методами: электронного баланса и полуреакций. Студенты нехимических специальностей изучают только метод электронного баланса.

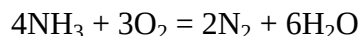
По методу электронного баланса сначала находят окислитель, восстановитель и элементы, у которых изменяется степень окисления, например:



После этого записывают электронные схемы отдачи электронов восстановителем и их присоединения окислителем:



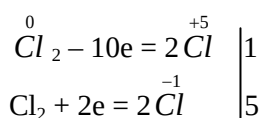
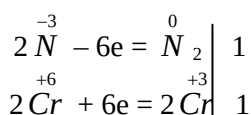
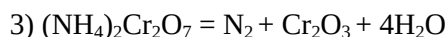
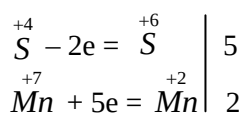
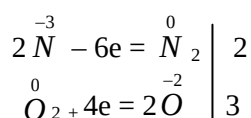
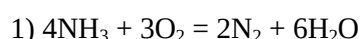
Цифры справа от вертикальной черты показывают, какими должны быть наименьшие числа атомов восстановителя и окислителя, чтобы число отданных и присоединенных электронов было одинаковым. Они являются стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции:



Метод электронного баланса не согласуется с современными данными, полученными при исследовании механизма реакций. В большинстве окислительно-восстановительных реакций перехода электронов от атома к атому не происходит, а причиной изменения степени окисления элементов является изменение состава и строения веществ. Поэтому электронные схемы в методе электронного баланса не отражают реального механизма окислительно-восстановительных реакций. Но подбирать стехиометрические коэффициенты этим методом можно, если схема реакции дана полностью, если известны исходные вещества и продукты реакции.

Пример 9. Покажите, что стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций, которые приведены в п. 5. (Классификация окислительно-восстановительных реакций) определены правильно.

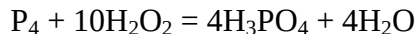
Решение. В п. 5. приведены уравнения пяти реакций; покажем электронные схемы окисления и восстановления для первых четырех реакций



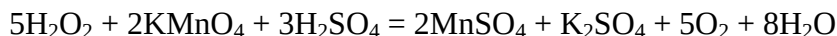
Схемы электронного баланса свидетельствуют о том, что коэффициенты в уравнениях реакций определены правильно.

8. Реакции с участием пероксидов

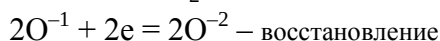
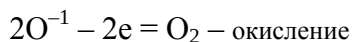
В пероксидах (H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 и др.) кислород находится в промежуточной степени окисления (-1), поэтому пероксиды проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например, пероксид водорода является окислителем в реакции:



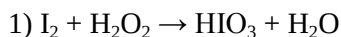
и восстановителем в реакции:



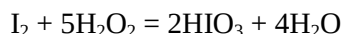
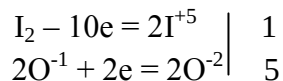
При использовании метода электронного баланса схемы процессов, отражающие роль пероксида водорода, такие:



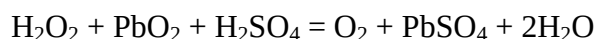
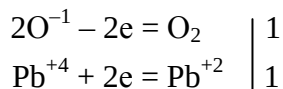
Пример 10. Определите стехиометрические коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях с участием пероксидов:



Решение. В первой реакции пероксид водорода – окислитель, а йод – восстановитель. Применяя метод электронного баланса, получаем:



Во второй реакции пероксид водорода – восстановитель, а окислителем является оксид свинца (IV):



9. Эквиваленты восстановителей и окислителей

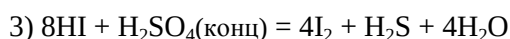
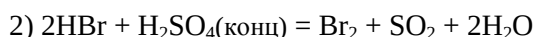
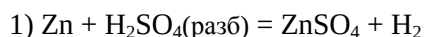
Эквивалентом окислителя (восстановителя) называется *частица этого вещества, которая присоединяет (отдает) один электрон в данной окислительно-восстановительной реакции*. Относительная масса этой частицы называется эквивалентной массой, а масса одного моля этих частиц – молярной массой эквивалента окислителя (восстановителя).

Эквивалентная масса окислителя (восстановителя) рассчитывается делением его молекулярной массы на число принимаемых (отдаваемых) электронов.

Пример 11. Определите эквивалентную массу широко известного окислителя – перманганата калия при его максимальном восстановлении.

Решение. В перманганате калия KMnO_4 марганец имеет степень окисления $+7$. Он восстанавливается в кислой среде до степени окисления $+2$. Число принимаемых электронов при этом – пять. Поэтому эквивалентная масса вычисляется делением молекулярной массы перманганата калия (158) на число 5. Она равна 31,6

Пример 12. Определите эквивалентную массу серной кислоты в реакциях:



Решение. В первой реакции серная кислота окисляет цинк, принимая 2 электрона ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$), поэтому ее эквивалентная масса равна 49. Во второй реакции серная кислота окисляет бромоводород, принимая также 2 электрона (сера из степени окисления +6 переходит в степень окисления +4), поэтому ее эквивалентная масса тоже равна 49. В третьей реакции серная кислота, окисляя молекулярный йод, восстанавливается максимально (сера из степени окисления +6 переходит в степень окисления –2), поэтому ее эквивалентная масса вычисляется делением молекулярной массы на число 8; она равна 12,25.

10. Тест для самоконтроля

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

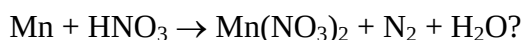
1. Укажите формулу вещества, которое в окислительно-восстановительных реакциях может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства:

- 1) KNO_3 2) HNO_2 3) N_2O_5 4) HNO_3

2. Какую функцию выполняет хлор в реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$?

- 1) Восстановителя 2) Окислителя 3) Восстановителя и окислителя 4) Среды

3. Какой коэффициент должен стоять перед восстановителем в реакции



4. Укажите сумму коэффициентов перед формулами всех веществ в уравнении реакции



5. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции, приведенной в вопросе № 3:

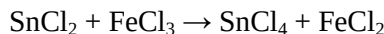
- 1) Межмолекулярная 2) Внутримолекулярная
3) Диспропорционирования 4) Конпропорционирования

11. Задания для самостоятельной работы

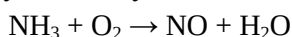
(ответы можно проверить у лектора на консультации)

Для самостоятельной работы предлагаем 10 окислительно-восстановительных реакций, в которых необходимо определить стехиометрические коэффициенты. Уравнения реакций постепенно усложняются.

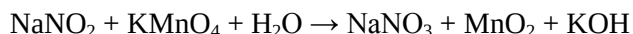
1. Первая реакция практического значения не имеет; она используется в обучении как самая простая окислительно-восстановительная реакция:



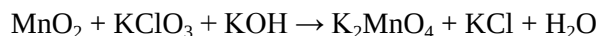
2. Вторая реакция – это окисление аммиака на платиновом катализаторе; образующийся оксид азота (II) далее перерабатывается в азотную кислоту.



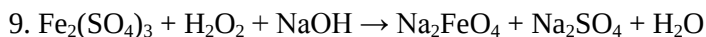
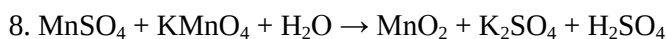
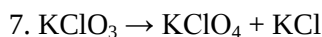
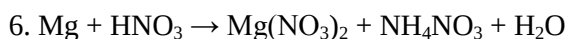
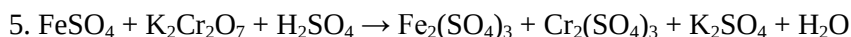
3. Эта реакция демонстрирует окислительные свойства перманганата калия в нейтральной среде.



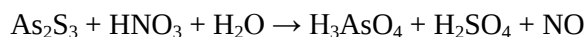
4. Четвертая реакция используется для получения соединений марганца из природного соединения пиролюзита (MnO_2).



Пятая – девятая реакции большого практического значения не имеют, но они используются в учебных целях при изучении темы «Окислительно-восстановительные реакции».



10. Эту реакцию студенты называют «самой сложной в мире» окислительно-восстановительной реакцией. При определении стехиометрических коэффициентов вы поймете, почему её так называют.



Лекция 3

Тема 4. Строение атомов, периодический закон и периодическая система химических элементов

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(20). Знать названия, обозначения, заряд и относительную массу частиц, входящих в состав атома.
- 2.(21). Объяснять, чем отличаются изотопы одного и того же химического элемента, записывать символы изотопов, вычислять атомную массу химического элемента по его изотопному составу.
- 3.(22). Понимать теоретические основы (принцип квантования, корпускулярно-волновая двойственность, принцип неопределенности) и знать экспериментальные факты, на которых основана современная модель строения атома.
- 4.(23). Объяснять понятие «атомная орбиталь» и знать наглядные формы её представления, изображать формы граничной поверхности s-, p- и d-орбиталей.
- 5.(24). Знать квантовые числа: названия, обозначения, физический смысл, значения, взаимосвязь.
- 6.(25). Знать закономерности формирования электронных оболочек многоэлектронных атомов: принцип наименьшей энергии, правила Клечковского, принцип Паули, правило Хунда.
- 7.(26). Записывать электронную формулу атома по атомному номеру элемента и указывать в атоме валентные электроны; для валентных электронов уметь записывать графическую формулу.
- 8.(27). Определять значения квантовых чисел для любого электрона в электронной оболочке атома.
- 9.(28). Знать формулировку периодического закона, структуру двух основных форм периодической системы (8- и 18-клеточной), разделение элементов на семейства s-, p-, d- и f-элементов.
- 10.(29). Объяснять физический смысл атомного номера, периода и группы, знать отличия побочной подгруппы от главной в 8-клеточной форме периодической системы.
- 11.(30). Знать и объяснять закономерности изменения в периодах и группах характеристик атомов (радиус и ионизационный потенциал) и свойств элементов и простых веществ (металлические и неметаллические свойства, электроотрицательность, окислительно-восстановительные свойства).
- 12.(31). Объяснять по электронному строению атома и месту элемента в периодической системе химические свойства элемента, а также состав и свойства его оксидов и гидроксидов.

Теоретический материал этой темы содержит следующие элементы содержания.

1. Состав атома
2. Квантовая механика
3. Атомные орбитали
4. Квантовые числа
5. Закономерности формирования электронных оболочек атомов
6. Электронные формулы и электронно-графические схемы
7. Спаренные и неспаренные электроны
8. Проскок электрона
9. Сокращённые электронные формулы
10. Семейства химических элементов
11. Валентные электроны
12. Строение атомов и периодическая система химических элементов
 - 12.1. Открытие периодического закона
 - 12.2. Объяснение периодического закона
 - 12.3. Основные формы периодической системы
 - 12.4. Периодические свойства элементов
 - 1) Атомные и ионные радиусы
 - 2) Энергия и потенциал ионизации
 - 3) Электроотрицательность
 - 4) Стехиометрическая валентность и степень окисления
 - 12.5. Периодические свойства соединений
- 13, 14. Тест для самоконтроля
14. Задания для самостоятельной работы

1. Состав атома

Атом – сложная устойчивая микросистема элементарных частиц, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов, движущихся в околоядерном пространстве.

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Число протонов в ядре равно **атомному номеру** элемента (порядковому номеру в периодической системе) и числу электронов в атоме. Заряд протона по абсолютной величине равен, а по знаку противоположен заряду электрона, поэтому атом в целом электронейтрален. Протоны и нейтроны в ядрах атомов связаны сильным внутриядерным взаимодействием. При химических реакциях ядро атома остается неизменным, изменения происходят лишь в составе и строении электронной оболочки атомов. Поэтому в химии основное внимание уделяется строению их электронных оболочек.

До начала 20-го столетия состав и строение атома не были известны, атом рассматривался как мельчайшая неделимая частица. Но во второй половине 19-го столетия были сделаны открытия, которые свидетельствовали о сложном строении атомов: спектральный анализ (Кирхгоф, 1859), периодический закон (Менделеев, 1869), фотоэффект (Столетов, 1888), катодные лучи (Перрен, 1895), рентгеновское излучение (Рентген, 1895), радиоактивность (Беккерель, 1896), открытие электрона (Томпсон, 1897) и др. В начале 20-го века появились первые теории (модели) атома. Резерфорд (1911) экспериментально обнаружил в атомах положительно заряженное ядро и предложил планетарную модель атома, а Бор (1913) впервые использовал квантовые представления при объяснении электронного строения атомов и благодаря этому объяснил линейчатый спектр водорода и энергию ионизации его атомов. Окончательно теория строения атомов была разработана в 1915–1925 г.г. В неё внесли вклад многие ученые, но более всего Бор, Де Бройль, Шредингер, Дирак, Гейзенберг, Паули, Хунд, Клечковский.

2. Квантовая механика

Наука об электронном строении атома называется **квантовой механикой**. Квантовая механика построена на трех основополагающих представлениях (постулатах).

Во-первых, это **квантовая теория** (М. Планк, 1900), согласно которой атомы излучают энергию определенными порциями, кратными некоторой минимальной величине - кванту действия h (постоянная Планка).

Во-вторых, это представление о **корпускулярно-волновой двойственности** электронов (Л. де Бройль, 1914). При свободном движении электронов проявляются преимущественно их волновые свойства (дифракция), при взаимодействии с веществом – корпускулярные (захват, вторичная эмиссия), а в атомах волновые и корпускулярные свойства присущи электронам одновременно из-за движения в ограниченном околоядерном пространстве.

В третьих, **принцип неопределенности** (В. Гейзенберг, 1925), согласно которому движение электрона в атоме не может быть точно фиксировано. Положение (координаты) и скорость движения электрона в атоме можно найти лишь с определенной долей вероятности. Принцип неопределенности отражает специфику электронов в атоме, наличие в них противоположных свойств – волны и частицы.

3. Атомные орбитали

Атомной орбиталью (АО) называется *околоядерное пространство, в котором движется электрон*. Атомные орбитали не имеют четких границ, т.к. электрон может находиться на любом расстоянии от ядра. Наглядным отображением состояния электрона в атоме является электронное облако, плотность которого при увеличении расстояния от ядра сначала возрастает, а потом уменьшается (**рис. 1**). Говоря об атомных орбиталях, обычно имеют в виду ту часть околоядерного пространства, в котором вероятность нахождения электрона составляет 90 %.

Рис. 1. Состояние электрона в атоме водорода в виде электронного облака
(Рисунок изобразить самостоятельно)

Характеристики электронов и атомных орбиталей рассчитываются по уравнению Шредингера (1926), которое является фундаментальным уравнением квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

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

где h – постоянная Планка; m – масса электрона; E – его полная энергия; U – потенциальная энергия, x, y, z – координаты; ψ – волновая функция электрона (амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве).

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию. При этом квадрат волновой функции ψ^2 определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома (рис. 2).

Рис. 2. Вероятность нахождения электрона в зависимости от расстояния от ядра атома
(График изобразить самостоятельно)

Уравнение Шредингера – дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка, поэтому оно имеет бесконечное множество решений. Решения, которые характеризуют E и ψ электрона в атоме, отбираются с помощью используемых при решении безразмерных чисел, которые называются **квантовыми числами**. В этой связи следует привести другое, более строгое определение понятия «атомная орбиталь»:

Атомной орбиталью называется состояние электрона в атоме, отвечающее определенным значениям квантовых чисел.

4. Квантовые числа

Характеристики электронов и атомных орбиталей определяется четырьмя квантовыми числами: главным, орбитальным, магнитным и спиновым.

Главное квантовое число (n) имеет значения натурального ряда чисел (1, 2, 3,...). Оно определяет энергию электрона в атоме. Состояние электронов в атоме с тем или иным значением главного квантового числа называется **энергетическим уровнем**.

Например, если электрон характеризуется главным квантовым числом $n = 1$, он находится на первом энергетическом уровне, если $n = 2$, то на втором и т.д.

Состояние атома с наименьшей энергией электронов называется **нормальным** (основным), а остальные, с более высокими уровнями энергии – **возбужденными**. Переходы между основным состоянием и возбужденными проявляются в линейчатых спектрах атомов (рис. 3). Эти переходы квантовая механика объясняет скачкообразными изменениями размеров атомных орбиталей. Из этого следует, что главное квантовое число определяет не только энергию электрона, но и его размеры.

Рис. 3. Схема, объясняющая линейчатый спектр водорода
(Схему изобразить самостоятельно)

Орбитальное квантовое число (l) определяет распределение электронного облака в околоядерном пространстве, т.е. форму атомной орбитали. Значения l зависят от главного квантового числа: $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$. Каждому значению орбитального квантового числа соответ-

вует определённое символическое (буквенное) обозначение и форма атомной орбитали. Установлено, что в наиболее сложных атомах могут быть четыре вида атомных орбиталей, которые обозначаются буквами s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) и f ($l = 3$).

При $n = 1$ орбитальное квантовое число может иметь лишь одно значение: $l = 0$. При $n = 2$ орбитальное квантовое число имеет два значения ($l = 0$ и $l = 1$), при $n = 3$ – три значения (0, 1 и 2), на четвёртом – четыре (0, 1, 2 и 3). Иначе говоря, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) электрон имеет лишь одну форму орбитали (s), на втором – две (s, p), на третьем – три (s, p, d), на четвёртом – четыре (s, p, d и f). Таким образом, начиная со второго, энергетические уровни многоэлектронного атома «расщепляются» на **подуровни**.

Наличие энергетических подуровней подтверждается тем, что в спектрах сложных атомов каждая линия представляет набор двух, трех и более близко расположенных линий (рис. 4). Но в одноэлектронных частицах (H , He^+ , Li^{2+} и т.п.) энергия подуровней одинакова; в квантовой механике говорят, что в этом случае подуровни **вырождены**.

Рис. 4. Схема, объясняющая тонкую структуру атомных спектров
(Схему изобразить самостоятельно)

Магнитное квантовое число (m_l) определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Оно имеет значения от $-l$ до $+l$, а всего $2l + 1$ значений. Так, при $l = 0$ магнитное квантовое число имеет одно значение, равное нулю, при $l = 1$ – три значения ($-1, 0, +1$), при $l = 2$ – пять значений ($-2, -1, 0, +1, +2$). Это означает, что для s -орбитали ($m_l = 0$) ориентация в пространстве не имеет значения, поскольку её сферическая форма обладает абсолютной симметрией; p -орбиталь может быть ориентирована тремя способами, d -орбиталь имеет пять возможных ориентаций в пространстве, а f -орбиталь (для которой магнитное квантовое число имеет семь значений от -3 до $+3$) – семь. На рис. 5 дано изображение атомных орбиталей с учетом их ориентации в пространстве и их обозначение.

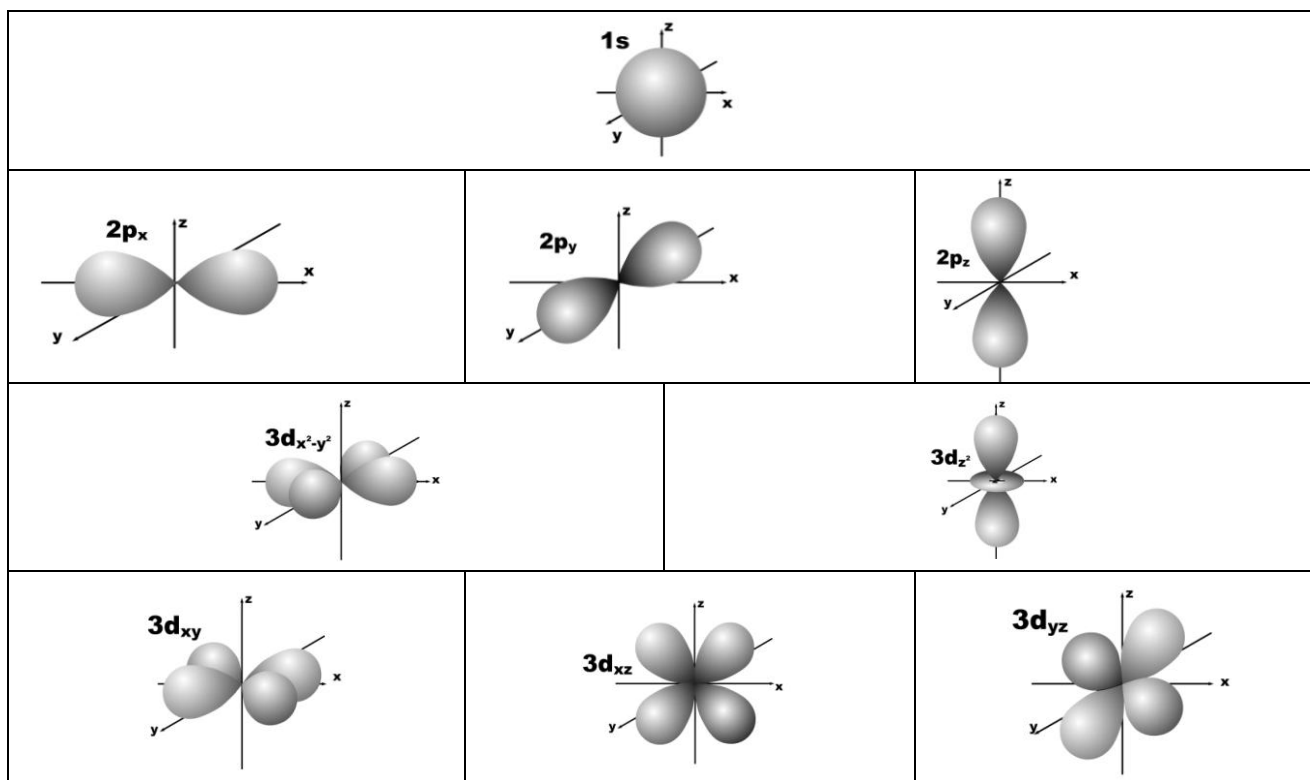


Рис. 5. Форма и ориентация атомных орбиталей в пространстве

В отсутствии внешних полей энергия орбитали не зависит от её ориентации. Но под влиянием электрического или магнитного полей энергия орбиталей одного и того же подуровня становится разной, и поэтому в спектрах, снятых в магнитном или электрическом полях, происходит дополнительное расщепление линий (эффект Штарка – Зеемана).

Атомы и ионы создают вблизи себя электрическое поле, намного более сильное, чем поля, создаваемые в технике, поэтому при сближении атомов на близкие расстояния, например при вступлении их в химическую связь, ориентация орбиталей имеет большое значение.

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует собственный магнитный момент электрона, который или совпадает с ориентацией орбитального момента, или направлен в противоположную сторону. В связи с этим m_s имеет только два значения: $+1/2$ или $-1/2$.

В тех случаях, когда форма и ориентация орбиталей не имеют значения, их изображают квадратиком, а электроны – стрелочками внутри них. Электроны с противоположными значениями спина обозначаются стрелками противоположных направлений (рис. 6).

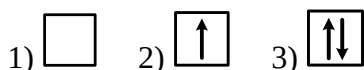


Рис. 6. Схематическое изображение атомной орбитали без электронов (1), с одним (2) и двумя (3) электронами

5. Закономерности формирования электронных оболочек атомов

Распределение электронов в атомах по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям соответствует принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

Принцип наименьшей энергии в общей форме имеет следующую формулировку:

электроны в атоме занимают наиболее низкое энергетическое состояние, соответствующее их максимальной устойчивости.

Конкретным выражением принципа наименьшей энергии является правило Клечковского:

заполнение атома электронами идет от орбиталей с меньшим значением суммы $n + l$ к орбиталям с большим значением этой суммы, а при одинаковой сумме $n + l$ - от меньших к большим значениям главного квантового числа n .

Таким образом, принципу наименьшей энергии соответствует следующая последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней (внизу приведена сумма $n + l$):

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s
1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7

Графической иллюстрацией принципа наименьшей энергии и правила Клечковского является рис. 7, на котором последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней происходит в направлении диагональных стрелок.

		Орбитальное квантовое число l					
		0	1	2	3	4	5
Главное квантовое число n	1	1s					
	2	2s	2p				
	3	3s	3p	3d			
	4	4s	4p	4d	4f		
	5	5s	5p	5d	5f	5g	
	6	6s	6p	6d	6f	6g	6h
	7	7s	7p	7d	7f	7g	7h

Рис. 7. Последовательность формирования энергетических уровней и подуровней в электронных оболочках многоэлектронных атомов

Принцип Паули: в атоме не может быть даже двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел. Из принципа Паули следует:

1) На одной атомной орбитали, которая характеризуется одинаковыми значениями трех квантовых чисел (n , l и m_l), может находиться максимум два электрона, отличающихся спином.

2) На энергетическом уровне может находиться максимум $2n^2$ электронов: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18 и т.д.

3) На энергетическом подуровне может находиться максимум $2(2l + 1)$ электронов: на s-подуровне (одна орбиталь) – 2, на p-подуровне (три орбитали) – 6, на d-подуровне (пять орбиталей) – 10, на f-подуровне (семь орбиталей) – 14.

Правило Хунда описывает закономерности распределения электронов на энергетических подуровнях в тех случаях, когда для полного их заполнения электронов недостаточно:

в невозбужденном атоме суммарный спин всех электронов по абсолютной величине максимален, а при равенстве суммарного спина наиболее устойчивым является состояние с наибольшей (по абсолютной величине) суммой магнитного квантового числа.

В соответствии с правилом Хунда, атомные орбитали, принадлежащие к одному подуровню, заполняются каждая вначале одним электроном, а затем происходит их заполнение вторыми электронами.

6. Электронные формулы и электронно-графические схемы

Электронное строение атома можно показать электронной формулой и электронно-графической схемой. В электронных формулах последовательно записываются энергетические уровни и подуровни в порядке их заполнения и общее число электронов на подуровне. При этом состояние отдельного электрона, в частности его магнитное и спиновое квантовые числа, в электронной формуле не отражено. В электронно-графических схемах каждый электрон «виден» полностью, т.е. его можно охарактеризовать всеми четырьмя квантовыми числами. Электронно-графические схемы обычно приводятся для внешних электронов.

Пример 1. Напишите электронную формулу фтора, состояние внешних электронов выразите электронно-графической схемой. Сколько неспаренных электронов в атоме этого элемента?

Решение. Атомный номер фтора равен девяти, следовательно, в его атоме имеется девять электронов. В соответствии с принципом наименьшей энергии, пользуясь рис. 7 и учитывая следствия принципа Паули, записываем электронную формулу фтора: $1s^2 2s^2 2p^5$. Для внешних электронов (второй энергетический уровень) составляем электронно-графическую схему (рис. 8), из которой следует, что в атоме фтора имеется один неспаренный электрон.

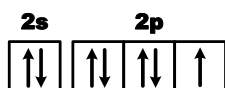


Рис. 8. Электронно-графическая схема валентных электронов атома фтора

Пример 2. Составьте электронно-графические схемы возможных состояний атома азота. Какие из них отражают нормальное состояние, а какие – возбужденное?

Решение. Электронная формула азота $1s^2 s^2 2p^3$, формула внешних электронов: $2s^2 2p^3$. Подуровень 2p незавершен, т.к. число электронов на нем меньше шести. Возможные варианты распределения трех электронов на 2p-подуровне показаны на рис. 9.

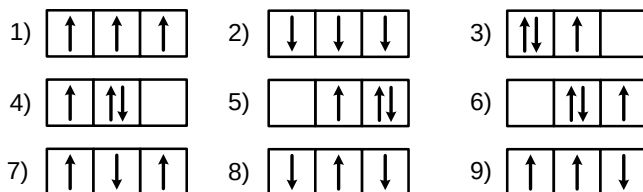


Рис. 9. Электронно-графические схемы возможных состояний 2p-подуровня в атоме азота.

Максимальное (по абсолютной величине) значение спина ($3/2$) соответствует состояниям 1 и 2, следовательно, они являются основными, а остальные – возбужденные.

Пример 3. Определите квантовые числа, которыми определяется состояние последнего электрона в атоме ванадия?

Решение. Атомный номер ванадия $Z = 23$, следовательно, полная электронная формула элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$. Электронно-графическая схема внешних электронов ($4s^2 3d^3$) такова (рис. 10),:

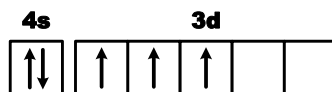


Рис. 10. Электронно-графическая схема валентных электронов атома ванадия

Главное квантовое число последнего электрона $n = 3$ (третий энергетический уровень), орбитальное $l = 2$ (подуровень d). Магнитное квантовое число для каждого из трех d-электронов различно: для первого оно равно -2 , для второго -1 , для третьего -0 . Спиновое квантовое число у всех трех электронов одинаково: $m_s = +1/2$. Таким образом, состояние последнего электрона в атоме ванадия характеризуется квантовыми числами: $n = 3$; $l = 2$; $m = 0$; $m_s = +1/2$.

7. Спаренные и неспаренные электроны

Электроны, заполняющие орбитали попарно, называются **спаренными**, а одиночные электроны называются **неспаренными**. Неспаренные электроны обеспечивают химическую связь атома с другими атомами. Наличие неспаренных электронов устанавливается экспериментально изучением магнитных свойств. Вещества с неспаренными электронами **парамагнитны** (втягиваются в магнитное поле благодаря взаимодействию спинов электронов, как элементарных магнитов, с внешним магнитным полем). Вещества, имеющие только спаренные электроны, **диамагнитны** (внешнее магнитное поле на них не действует). Неспаренные электроны находятся только на внешнем энергетическом уровне атома и их число можно определить по его электронно-графической схеме.

Пример 4. Определите число неспаренных электронов в атоме серы.

Решение. Атомный номер серы $Z = 16$, следовательно, полная электронная формула элемента: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Электронно-графическая схема внешних электронов такова (рис. 11).

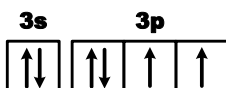


Рис. 11. Электронно-графическая схема валентных электронов атома серы

Из электронно-графической схемы следует, что в атоме серы имеется два неспаренных электрона.

8. Проскок электрона

Все подуровни обладают повышенной устойчивостью, когда они заполнены электронами полностью (s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14}), а подуровни p, d и f, кроме того, когда они заполнены наполовину, т.е. p^3 , d^5 , f^7 . Состояния d^4 , f^6 и f^{13} , наоборот, обладают пониженной устойчивостью. В связи с этим у некоторых элементов наблюдается так называемый **проскок** электрона, способствующий формированию подуровня с повышенной устойчивостью.

Пример 5. Объясните, почему в атомах хрома происходит заполнение электронами 3d-подуровня при незаполненном до конца 4s-подуровне? Сколько неспаренных электронов в атоме хрома?

Решение. Атомный номер хрома $Z = 24$, электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. Наблюдается проскок электрона с 4s- на 3d-подуровень, что обеспечивает формирование более устойчивого состояния $3d^5$. Из электронно-графической схемы внешних электронов (рис. 12) следует, что в атоме хрома имеется шесть неспаренных электронов.

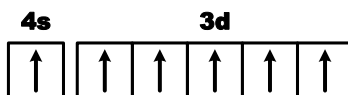


Рис. 12. Электронно-графическая схема валентных электронов атома хрома

9. Сокращенные электронные формулы

Электронные формулы химических элементов можно записывать в сокращенном виде. При этом часть электронной формулы, соответствующая устойчивой электронной оболочке атома предшествующего благородного газа, заменяется символом этого элемента в квадратных скобках (эта часть атома называется **остовом** атома), а остальная часть формулы записывается в обычном виде. В результате электронная формула становится краткой, но ее информативность от этого не уменьшается.

Пример 6. Напишите сокращенные электронные формулы калия и циркония.

Решение. Атомный номер калия $Z = 19$, полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, предшествующий благородный газ – аргон, сокращенная электронная формула: $[\text{Ar}]4s^1$.

Атомный номер циркония $Z = 40$, полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$, предшествующий благородный газ – криптон, сокращенная электронная формула: $[\text{Kr}]5s^2 4d^2$.

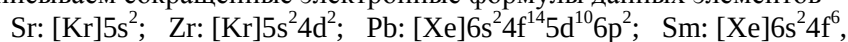
10. Семейства химических элементов

В зависимости от того, какой энергетический подуровень в атоме заполняется электронами последним, элементы подразделяются на четыре семейства. В периодической системе символы элементов различных семейств выделены разным цветом.

1. s-Элементы: в атомах этих элементов последним заполняется электронами ns-подуровень;
2. p-Элементы: последним заполняется электронами np-подуровень;
3. d-Элементы: последним заполняется электронами $(n - 1)d$ -подуровень;
4. f-Элементы: последним заполняется электронами $(n - 2)f$ -подуровень.

Пример 7. По электронным формулам атомов определите, к каким семействам химических элементов относятся стронций ($Z = 38$), цирконий ($Z = 40$), свинец ($Z = 82$) и самарий ($Z = 62$).

Решение. Записываем сокращенные электронные формулы данных элементов



из которых видно, что элементы принадлежат семействам s (Sr), p (Pb), d (Zr) и f (Sm).

11. Валентные электроны

Химическую связь данного элемента с другими элементами в соединениях обеспечивают **валентные электроны**. Валентные электроны определяются по принадлежности элементов к определенному семейству. Так, у s-элементов валентными являются электроны внешнего s-подуровня, у p-элементов – внешних подуровней s и p, а у d-элементов валентные электроны находятся на внешнем s-подуровне и предвнешнем d-подуровне. Вопрос о валентных электронах f-элементов однозначно не решается.

Пример 8. Определите число валентных электронов в атомах алюминия и ванадия.

Решение. 1) Сокращенная электронная формула алюминия ($Z = 13$): $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$. Алюминий принадлежит семейству p-элементов, следовательно, в его атоме три валентных электрона ($3s^2 3p^1$).

2) Электронная формула ванадия ($Z = 23$): $[\text{Ar}]4s^2 3d^3$. Ванадий принадлежит семейству d-элементов, следовательно, в его атоме пять валентных электронов ($4s^2 3d^3$).

12. Строение атомов и периодическая система химических элементов

12.1. Открытие периодического закона

В основе современного учения о строении вещества, изучения всего многообразия химических веществ и синтеза новых элементов лежат периодический закон и периодическая система химических элементов.

Периодическая система элементов – естественная систематизация и классификация химических элементов, разработанная выдающимся русским химиком Д.И. Менделеевым на основе открытого им периодического закона. Периодическая система является графическим отображением периодического закона, его наглядным выражением.

Периодический закон был открыт Менделеевым (1869) в результате анализа и сопоставления химических и физических свойств 63-х известных в то время элементов. Его первоначальная формулировка:

свойства элементов и образованных ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от атомной массы элементов.

Разрабатывая периодическую систему, Менделеев уточнил или исправил валентность и атомные массы некоторых известных, но плохо изученных элементов, предсказал существование девяти еще не открытых элементов, а для трёх из них (Ga, Ge, Sc) описал ожидаемые свойства. С открытием этих элементов (1875–1886 г.г.) периодический закон получил всеобщее признание и лёг в основу всего последующего развития химии.

На протяжении почти 50 лет после открытия периодического закона и создания периодической системы сама причина периодичности свойств элементов была неизвестна. Было неясно, почему элементы одной группы имеют одинаковую валентность и образуют соединения с кислородом и водородом одинакового состава, почему число элементов в периодах не одинаковое, почему в некоторых местах периодической системы расположение элементов не соответствует возрастанию атомной массы (Ar – K, Co – Ni, Te – I). Ответы на все эти вопросы были получены при изучении строения атомов.

12.2. Объяснение периодического закона

В 1914 г. были определены заряды атомных ядер (Г. Мозли) и было установлено, что *свойства элементов находятся в периодической зависимости не от атомной массы элементов, а от положительного заряда ядер их атомов.* Но после изменения формулировки периодического закона форма периодической системы принципиально не изменилась, так как атомные массы элементов увеличиваются в той же последовательности, что и заряды их атомов, кроме указанных выше последовательностей аргон – калий, кобальт – никель и теллур – иод.

Причина увеличения заряда ядра при возрастании номера элемента понятна: в ядрах атомов при переходе от элемента к элементу монотонно увеличивается число протонов. Но структура электронной оболочки атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа **периодически повторяется** возобновлением сходных электронных слоёв. При этом новые электронные слои не только повторяются, но и усложняются за счет появления новых орбиталей, поэтому число электронов на внешних оболочках атомов и число элементов в периодах увеличивается.

Первый период: идет заполнение электронами первого энергетического уровня, имеющего лишь одну орбиталь (орбиталь $1s$), поэтому в периоде только два элемента: водород ($1s^1$) и гелий ($1s^2$).

Второй период: идет заполнение второго электронного слоя ($2s2p$), в котором повторяется первый слой ($2s$) и идет его усложнение ($2p$) – в этом периоде 8 элементов: от лития до неона.

Третий период: идет заполнение третьего электронного слоя ($3s3p$), в котором повторяется второй слой, и усложнения не происходит, так как $3d$ -подуровень этому слою не принадлежит; в этом периоде тоже 8 элементов: от натрия до аргона.

Четвертый период: идет заполнение электронами четвертого слоя ($4s3d4p$), усложненно по сравнению с третьим появлением пяти d -орбиталей $3d$ -подуровня, поэтому в этом периоде 18 элементов: от калия до криптона.

Пятый период: заполняется электронами пятый слой ($5s4d5p$), усложнения которого по сравнению с четвертым не происходит, поэтому в пятом периоде тоже 18 элементов: от рубидия до ксенона.

Шестой период: идет заполнение шестого слоя ($6s4f5d6p$), усложненного по сравнению с пятым за счет появления семи орбиталей $4f$ -подуровня, поэтому в шестом периоде 32 элемента: от цезия до радона.

Седьмой период: заполняется электронами седьмой слой ($7s5f6d7p$), аналогичный шестому, поэтому в данном периоде также 32 элемента: от франция до элемента с атомным номером 118, который получен, но пока ещё не имеет названия.

Таким образом, закономерности формирования электронных оболочек атомов объясняют число элементов в периодах периодической системы. Знание этих закономерностей позволяет сформулировать физический смысл атомного номера химического элемента в периодической системе, периода и группы.

Атомный номер элемента Z – это *положительный заряд ядра атома, равный числу протонов в ядре, и число электронов в электронной оболочке атома.*

Период – это *горизонтальная последовательность химических элементов, атомы которых имеют равное число энергетических уровней, частично или полностью заполненных электронами.*

Номер периода равен числу энергетических уровней в атомах, номеру высшего энергетического уровня и значению главного квантового числа для высшего энергетического уровня.

Группа – это *вертикальная последовательность элементов, обладающих однотипной электронной структурой атомов, равным числом внешних электронов, одинаковой максимальной валентностью и сходными химическими свойствами.*

Номер группы равен числу внешних электронов в атомах, максимальному значению стехиометрической валентности и максимальному значению положительной степени окисления элемента в соединениях. По номеру группы можно определить и максимальное значение отрицательной степени окисления элемента: оно равно разности числа 8 и номера группы, в которой расположен данный элемент.

12.3. Основные формы периодической системы

Существует около 400 форм периодической системы, но наиболее распространены две: длинная (18-клеточная) и короткая (8-клеточная).

В **длинной** (18-клеточной) системе (она представлена в БХА и в справочнике – пос. 10) имеется три коротких периода и четыре длинных. В коротких периодах (первом, втором и третьем) имеются только s - и p -элементы, поэтому в них имеется 2 (первый период) или 8 элементов. В четвёртом и пятом периодах, кроме s - и p -элементов, появляются по 10 d -элементов, поэтому эти периоды содержат по 18 элементов. В шестом и седьмом периодах появляются f -элементы, поэтому периоды имеют по 32 элемента. Но f -элементы вынесены из таблицы и приведены внизу (в виде приложения) в двух строках, а их место в системе обозначено звездочками. В первой строке расположено 14 f -элементов, которые следуют за лантаном, поэтому они имеют общее название «лантаноиды», а во второй строке расположено 14 f -элементов, следующих за актинием, поэтому они имеют общее название «актиноиды». Эта форма периодической системы рекомендуется ИЮПАК для использования во всех странах.

В **короткой** (8-клеточной) системе (она также имеется в БХА и в справочнике) f -элементы также вынесены в приложение, а большие периоды (4-й, 5-й, 6-й и 7-й), содержащие по 18 элементов (без f -элементов), разделены в соотношении 10:8, и вторая часть размещена под первой. Таким образом, большие периоды состоят из двух рядов (строк) каждый. В этом варианте в периодической системе имеется восемь групп, и каждая из них состоит из главной и побочной подгруппы. В главных подгруппах первой и второй группы находятся s -элементы, а в остальных p -элементы. В побочных подгруппах всех групп находятся d -элементы. Главные подгруппы содержат по 7–8 элементов, а побочные – по 4 элемента, кроме восьмой группы, в которой побочная подгруппа (VIII-B) состоит из девяти элементов – трех «триад».

В этой системе элементы подгрупп являются **полными электронными аналогами**. Элементы одной группы, но разных подгрупп тоже являются аналогами (у них одинаковое число внешних электронов), но эта аналогия неполная, т.к. внешние электроны находятся на разных подуровнях. Короткая форма компактна и потому более удобна для пользования, но в ней нет того однозначного соответствия между формой и электронным строением атомов, которое присуще длинной системе.

Пример 9. Объясните, почему хлор и марганец находятся в одной группе, но в разных подгруппах 8-клеточной периодической системы.

Решение. Электронная формула хлора (атомный номер 17) – $[\text{Ne}]3s^23p^5$, а марганца (атомный номер 25) – $[\text{Ar}]4s^23d^5$. В атомах обоих элементов имеется по семь внешних (валентных) электронов, поэтому они находятся в одной и той же группе (седьмой), но в разных подгруппах, поскольку хлор – р-элемент, а марганец – d-элемент.

12.4. Периодические свойства элементов

Периодичность выражена в структуре электронной оболочки атомов, поэтому с периодическим законом хорошо согласуются свойства, зависящие от состояния электронов: атомные и ионные радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и валентность элементов. Но от электронной структуры атомов зависят состав и свойства простых веществ и соединений, поэтому периодичность наблюдается во многих свойствах простых веществ и соединений: температура и теплота плавления и кипения, длина и энергия химической связи, электродные потенциалы, стандартные энтальпии образования и энтропии веществ и т.д. Периодический закон охватывает более 20 свойств атомов, элементов, простых веществ и соединений.

1) Атомные и ионные радиусы

Согласно квантовой механике, электрон может находиться в любой точке вокруг ядра атома как вблизи него, так и на значительном удалении. Поэтому границы атомов расплывчаты, неопределенны. В то же время в квантовой механике вычисляется вероятность распределения электронов вокруг ядра и положение максимума электронной плотности для каждой орбитали.

Орбитальный радиус атома (иона) – это расстояние от ядра до максимума электронной плотности наиболее удаленной внешней орбитали этого атома (иона).

Орбитальные радиусы (их значения приведены в справочнике) в периодах уменьшаются, т.к. увеличение числа электронов в атомах (ионах) не сопровождается появлением новых электронных слоев. Электронная оболочка атома или иона каждого последующего элемента в периоде по сравнению с предшествующим уплотняется из-за увеличения заряда ядра и увеличения притяжения электронов к ядру.

Орбитальные радиусы в группах увеличиваются, т.к. атом (ион) каждого элемента отличается от вышестоящего появлением нового электронного слоя.

Изменение орбитальных атомных радиусов для пяти периодов показано на рис. 13, из которого видно, что зависимость имеет характерный для периодического закона «пилообразный» вид.

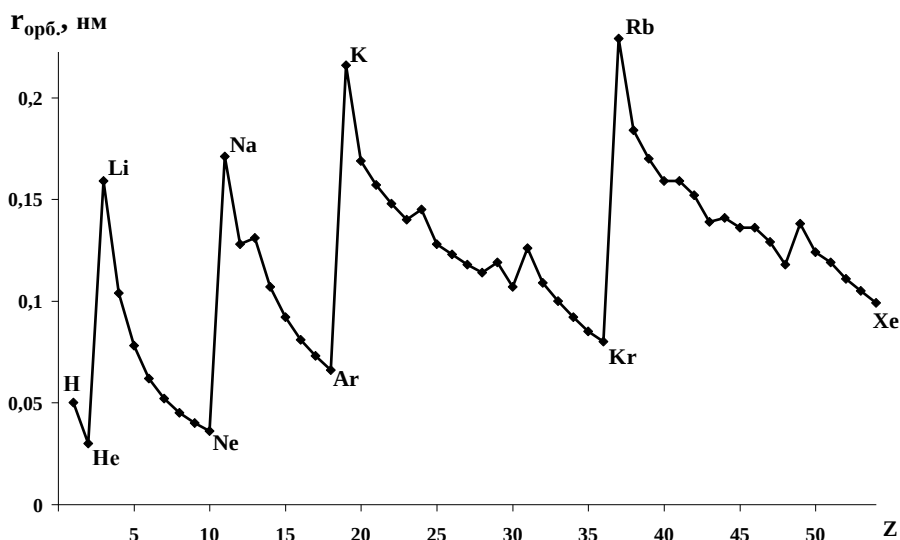


Рис. 13. Зависимость орбитального радиуса от атомного номера элементов первого – пятого периодов.

Но в периодах уменьшение размеров атомов и ионов происходит не монотонно: у отдельных элементов наблюдаются небольшие «всплески» и «провалы». В «провалах» находятся, как правило, элементы, у которых электронная конфигурация соответствует состоянию повышенной стабильности: например, в третьем периоде это магний ($[\text{Ne}]3s^2$), в четвертом – марганец ($[\text{Ar}]4s^23d^5$) и цинк ($[\text{Ar}]4s^23d^{10}$) и т.д.

Примечание. Расчеты орбитальных радиусов проводятся с середины семидесятых годов прошлого столетия благодаря развитию электронно-вычислительной техники. Ранее пользовались **эффективными** радиусами атомов и ионов, которые определяются из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. При этом предполагается, что атомы представляют собой несжимаемые шары, которые соприкасаются своими поверхностями в соединениях. Эффективные радиусы, определяемые в ковалентных молекулах, называются **ковалентными** радиусами, в металлических кристаллах – **металлическими** радиусами, в соединениях с ионной связью – **ионными** радиусами. Эффективные радиусы отличаются от орбитальных, но их изменение в зависимости от атомного номера также является периодическим.

2) Энергия и потенциал ионизации атомов

Энергией ионизации ($E_{\text{ион}}$) называется *энергия, затрачиваемая на отрыв электрона от атома и превращение атома в положительно заряженный ион.*

Экспериментально ионизацию атомов проводят в электрическом поле, измеряя разность потенциалов, при которой происходит ионизация. Эта разность потенциалов называется **ионизационным потенциалом** (J). Единицей измерения ионизационного потенциала является эВ/атом, а энергии ионизации – кДж/моль; переход от одной величины к другой осуществляется по соотношению:

$$E_{\text{ион}} = 96,5 \cdot J$$

Отрыв от атома первого электрона характеризуется первым ионизационным потенциалом (J_1), второго – вторым (J_2) и т.д. Последовательные потенциалы ионизации возрастают (табл. 1), так как каждый следующий электрон необходимо отрывать от иона с возрастающим на единицу положительным зарядом. Из табл. 1 видно, что у лития резкое увеличение ионизационного потенциала наблюдается для J_2 , у бериллия – для J_3 , у бора – для J_4 и т.д. Резкое увеличение J происходит тогда, когда заканчивается отрыв внешних электронов и следующий электрон находится на предвнешнем энергетическом уровне.

Т а б л и ц а 1

Потенциалы ионизации атомов (эВ/атом) элементов второго периода

Элемент	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8
Литий	5,39	75,6	122,4	–	–	–	–	–
Бериллий	9,32	18,2	158,3	217,7	–	–	–	–
Бор	8,30	25,1	37,9	259,3	340,1	–	–	–
Углерод	11,26	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8	–	–
Азот	14,53	29,6	47,5	77,4	97,9	551,9	666,8	–
Кислород	13,60	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1
Фтор	17,40	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,1	953,6
Неон	21,60	41,1	63,0	97,0	126,3	157,9		

Ионизационный потенциал является показателем «металличности» элемента: чем он меньше, тем легче отрывается электрон от атома и тем сильнее должны быть выражены металлические свойства элемента. Для элементов, с которых начинаются периоды (литий, натрий, калий и др.), первый ионизационный потенциал равен 4–5 эВ/атом, и эти элементы являются типичными металлами. У других металлов значения J_1 больше, но не более 10 эВ/атом, а у неметаллов обычно больше 10 эВ/атом: у азота 14,53 эВ/атом, кислорода 13,60 эВ/атом и т.д.

Первые ионизационные потенциалы в периодах увеличиваются, а в группах уменьшаются (рис. 14), что свидетельствует об увеличении неметаллических свойств в периодах и металлических в группах. Поэтому неметаллы находятся в правой верхней части, а металлы – в левой нижней части периодической системы. Граница между металлами и неметаллами «размыта», т.к. большинство элементов обладают амфотерными (двойственными) свойствами. Тем не менее, такую условную границу можно провести, она показана в длинной (18-клеточной) форме периодической системы, которая имеется здесь в аудитории и в справочнике.

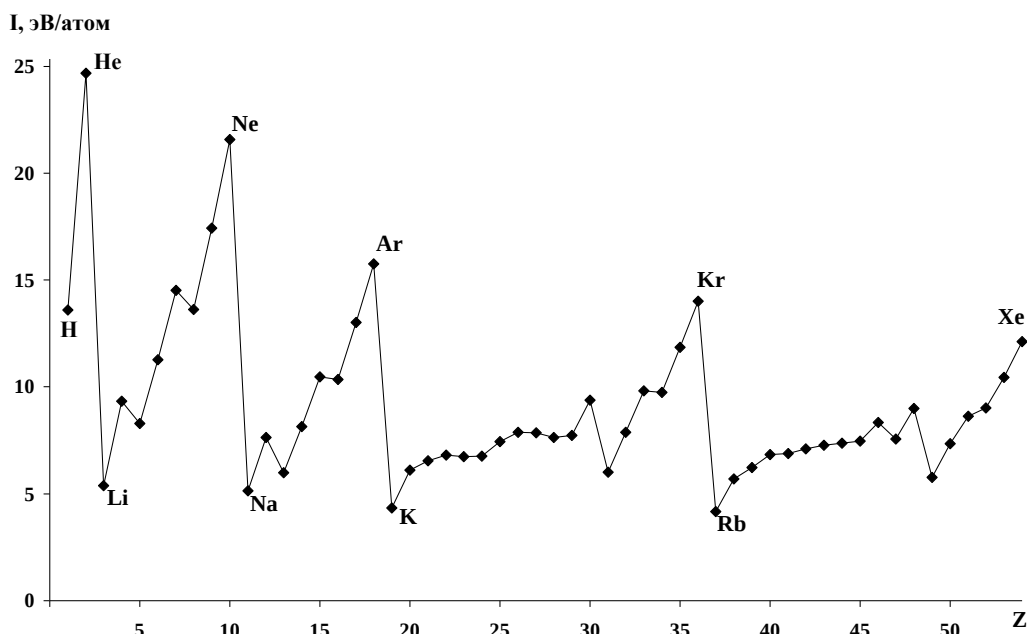


Рис. 14. Зависимость ионизационного потенциала от атомного номера элементов первого – пятого периодов.

Пример 10. Ионизационный потенциал натрия равен 5,14 эВ/атом, а углерода 11,26 эВ/атом. Чему равна их энергия ионизации?

Решение.

$$1) E_{\text{ион}}(\text{Na}) = 5,14 \cdot 96,5 = 496,0 \text{ кДж/моль}$$

$$2) E_{\text{ион}}(\text{C}) = 11,26 \cdot 96,5 = 1086,6 \text{ кДж/моль}$$

3) Электроотрицательность

Электроотрицательностью называется свойство химического элемента притягивать к своему атому электроны от атомов других элементов, с которыми данный элемент образует химическую связь в соединениях.

При образовании химической связи между атомами разных элементов общее электронное облако смещается к более электроотрицательному атому, из-за чего связь становится ковалентно-полярной, а при большой разности электроотрицательностей – ионной.

Электроотрицательность определяли Полинг, Малликен и другими ученые. Полинг выразил электроотрицательность в условных относительных единицах; по такому же пути пошли Олред и Рохов, которые предлагают более точные, чем Полинг, значения электроотрицательности. В справочнике имеются их данные. Видно, что наибольшие значения электроотрицательности имеют неметаллы (фтор, хлор, кислород, азот), а наименьшие – щелочные металлы (литий, натрий). В таблице отсутствуют данные об электроотрицательности последних элементов периодов – гелия, неона и аргона, т.к. эти элементы не образуют соединений.

Электроотрицательность является периодическим свойством: в периодах она увеличивается, а в группах уменьшается (рис. 15).

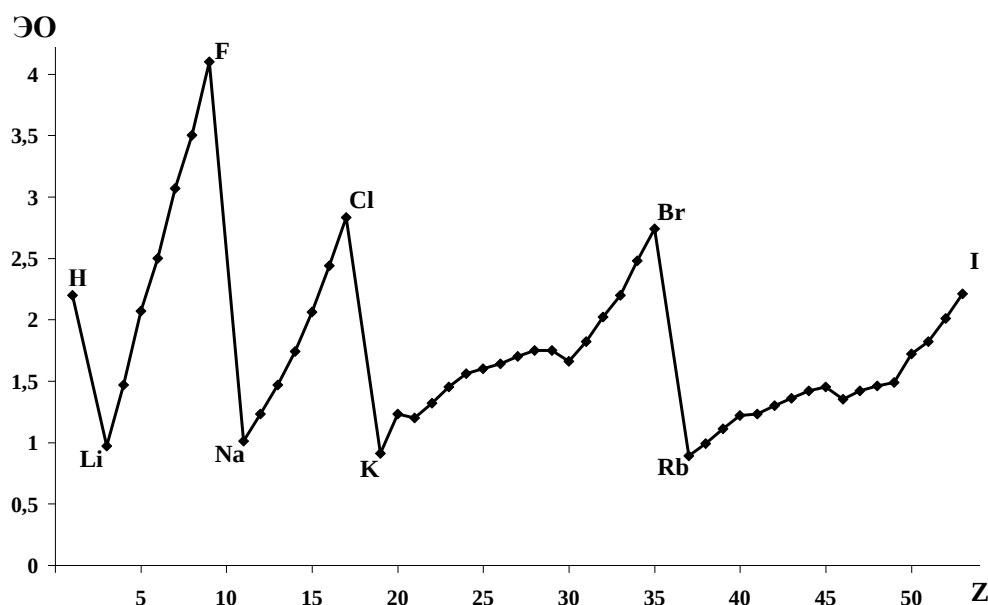


Рис 15. Зависимость электроотрицательности от атомного номера для элементов первого–пятого периодов.

Пример 11. Исходя из электроотрицательности элементов, установите правильное написание формул водородных соединений р-элементов пятой группы.

Решение. Электроотрицательность водорода и р-элементов пятой группы по Полингу равна: водород – 2,1, азот – 3,0, фосфор – 2,1, мышьяк – 2,0, сурьма – 1,9, висмут – 1,9. В формулах бинарных соединений символ менее электроотрицательного элемента записывается первым, а более электроотрицательного – вторым. Следовательно, правильная запись формулы аммиака H_3N , но химики пользуются исторически сложившейся формулой NH_3 . У соединений мышьяка, сурьмы и висмута с водородом формулы очевидны: AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 . Фосфор имеет такую же электроотрицательность, что и водород, поэтому формулу соединения можно записывать как PH_3 , так и H_3P ; обычно пользуются первой записью.

4) Стехиометрическая валентность и степень окисления

Для составления химических формул необходимо знание количественных соотношений атомов различных элементов, в которых они соединяются или взаимодействуют. Такая информация передаётся стехиометрической валентностью.

Стехиометрическая валентность элемента показывает, со сколькими атомами одновалентного элемента соединяется атом данного элемента.

Примером одновалентного элемента является водород, поэтому стехиометрическая валентность указывает на то, со сколькими атомами водорода соединяется атом данного элемента. Так, в HCl хлор одновалентен, в H_2O кислород двухвалентен, в NH_3 азот трехвалентен и т.д.

Водородные соединения известны не для всех элементов, но почти все элементы образуют соединения с кислородом, который всегда стехиометрически двухвалентен. Поэтому валентность элементов можно определять по составу их кислородных соединений. Например, калий одновалентен (K_2O), барий двухвалентен (BaO), алюминий трехвалентен (Al_2O_3).

Многие элементы проявляют несколько стехиометрических валентностей, т.е. они могут образовывать с другим элементом несколько соединений разного состава. Например, азот в соединениях с кислородом может быть одновалентным (N_2O), двухвалентным (NO), трехвалентным (N_2O_3), четырехвалентным (NO_2) и пятивалентным (N_2O_5).

Понятие о стехиометрической валентности было введено в химию задолго до того, как стало известно строение атомов (Франкланд, 1853). При изучении строения атомов было установлено, что валентность элементов связана с числом внешних электронов в их атомах.

Для всех элементов главных подгрупп число внешних электронов у их атомов равно номеру группы. Внешние электроны одновременно являются валентными электронами, поэтому

высшая валентность элементов главных подгрупп равна номеру группы. Исключением из этого правила является кислород, который всегда двухвалентен, хотя находится в шестой группе, и фтор, который находится в седьмой группе, но всегда одновалентен.

Максимальная стехиометрическая валентность химических элементов главных подгрупп является периодическим свойством (рис. 16): в периодах она увеличивается, а в группах постоянна и равна номеру группы (кроме кислорода и фтора). Для элементов побочных подгрупп валентность также является периодическим свойством, но зависимость их валентности от положения в периодической системе является более сложной.

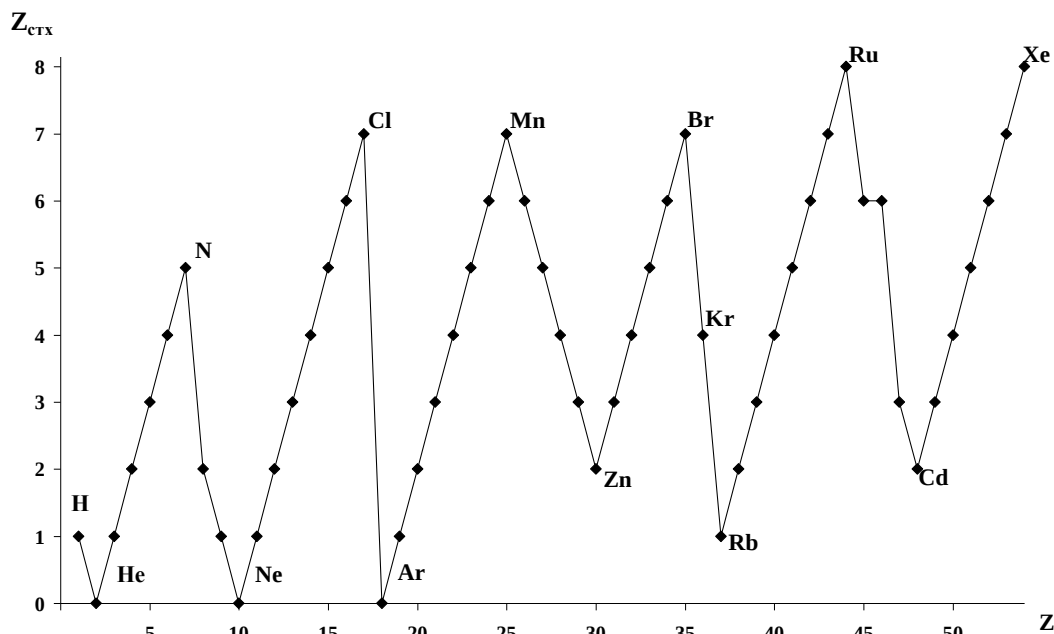


Рис 16. Зависимость максимальной стехиометрической валентности от атомного номера для элементов главных подгрупп первого–пятого периодов.

Пример 12. Руководствуясь положением элементов в периодической системе, напишите формулы соединения алюминия с водородом, углеродом, кислородом и фтором.

Решение. Алюминий расположен в третьей группе периодической системы, поэтому его стехиометрическая валентность равна трём. Водород одновалентен, поэтому формула его соединения с аюминием – AlH_3 (гидрид алюминия). Углерод расположен в четвёртой группе, его валентность равна четырём, поэтому формула его соединения с алюминием – Al_4C_3 (карбид алюминия). Максимальная стехиометрическая валентность кислорода не соответствует номеру группы, в которой находится этот элемент и равна двум, поэтому формула соединения – Al_2O_3 . Максимальная стехиометрическая валентность фтора также не соответствует номеру группы, в которой находится этот элемент и равна единице, поэтому формула соединения – AlF_3 .

12.5. Периодические свойства соединений

Периодический закон распространяется на свойства однотипных соединений. Закономерно изменяются **основно-кислотные свойства оксидов и гидроксидов**: в периодах ослабевают основные свойства, но усиливаются кислотные свойства этих соединений, а в группах основные свойства, наоборот, усиливаются, а кислотные ослабевают. Например, элементы третьего периода образуют следующие оксиды: Na и Mg – основные, Al – амфотерный, а Si, P, S и Cl – кислотные. Элементы IIIA группы образуют такие оксиды: B – кислотный, Al, Ga, In – амфотерные, Tl – основной.

В периодах, как правило, увеличивается, а в группах уменьшается **окислительная способность** простых веществ и однотипных соединений.

У однотипных солей в периодах уменьшается **термическая устойчивость** и возрастает их склонность к **гидролизу**, а в группах наблюдается обратное.

При определении свойств химического элемента по его атомному номеру исходят из того, что атомный номер элемента (его порядковый номер в периодической системе) равен положительному заряду ядра и числу электронов в атоме. На этом основании записывается электронная формула элемента, находятся валентные электроны, определяется принадлежность к семейству и положение элемента в периодической системе: группа и подгруппа.

Если элемент принадлежит s-, d- или f-семействам, то он является металлом (кроме водорода и гелия), а если к p-элементам, то он может быть как металлом, так и неметаллом. Во втором периоде все p-элементы – неметаллы. В третьем периоде граница между металлами и неметаллами проходит между алюминием и кремнием, в четвертом сдвигается на одну клетку вправо, т.е. между германием и мышьяком, в пятом снова сдвигается на одну клетку, т.е. между сурьмой и теллуром, а в шестом – между полонием и аstatом. Как уже говорилось на этой лекции, граница между металлами и неметаллами в 18-клеточной форме периодической системы обычно приводится.

По номеру группы, в которой находится элемент, можно указать высшую положительную степень окисления элемента в соединениях (она равна номеру группы) и высшую отрицательную степень окисления (она равна числу 8 за вычетом номера группы), написать формулы соответствующих соединений (оксида, галогенидов, соединений с водородом и металлами). Если положительная степень окисления равна +4 и более, то оксид обладает преимущественно кислотными свойствами (даже если он – оксид металла) и ему соответствует кислота, формулу которой также можно написать.

Для p-элементов обычно характерны несколько положительных степеней окисления, при этом они отличаются от высшей (в меньшую сторону) на число, кратное двум, следовательно, можно записать формулы соединений данного элемента не только в высшей, но и в других степенях окисления.

Периодическими являются многие другие свойства соединений: энергия химической связи, энтальпия и энергия Гиббса образования и др. Из этого следует:

место химического элемента в периодической системе определяет его свойства и свойства его многих соединений.

По мере усвоения химии глубина понимания периодического закона возрастает, и возможность предсказания состава и свойств соединений увеличивается.

Таким образом, периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева позволяют по атомному номеру дать общую характеристику химических свойств элемента, состав и свойства его важнейших соединений. Поистине «...периодическая система – это краткая физико-химическая энциклопедия» (акад. В.И. Гольданский).

Периодический закон и периодическая система элементов сыграли огромную роль в развитии науки и техники, и эта роль в настоящее время не уменьшается. На их основе проводятся исследования по открытию элементов, поиску их в природе, синтезу новых веществ.

Пример 13. Атомный номер химического элемента 33. Определите электронное строение его атома, место в периодической системе и его свойства.

Решение. Электронная формула элемента $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$, следовательно, он принадлежит к семейству p-элементов. В атоме пять валентных электронов ($4s^24p^3$), находящихся на четвёртом энергетическом уровне. Поэтому элемент находится в четвертом периоде, в пятой группе, в главной подгруппе. В периодической системе находим название элемента и его символ: мышьяк As. Неметалл, но имеет слабые металлические свойства, поскольку находится около границы, разделяющей металлы и неметаллы. Высшая положительная степень окисления +5, высшая отрицательная –3, формулы соответствующих соединений As_2O_5 , AsF_5 , AsH_3 , Na_3As . Оксид As_2O_5 – кислотный, ему соответствуют мышьяковые кислоты: H_3AsO_4 (ортомышьяковая) и HAsO_3 (метамышьяковая). Возможны соединения в степени окисления +3: As_2O_3 , AsCl_3 , H_3AsO_3 , HAsO_2 .

Пример 14. Пользуясь периодической системой элементов, напишите формулы высших оксидов хрома, марганца и олова и кислот, соответствующих этим оксидам

Решение. Хром расположен в шестой группе периодической системы, марганец в седьмой, а олово в четвертой. Номер группы указывает их максимальную валентность, следовательно требуемые формулы таковы:

Элементы:	Cr	Mn	Sn
Оксиды:	CrO ₃	Mn ₂ O ₇	SnO ₂
Кислоты:	H ₂ CrO ₄	HMnO ₄	H ₂ SnO ₃

Пример 15. Определите элемент пятого периода, высший оксид которого Э₂O₇, а с водородом этот элемент образует соединение НЭ.

Решение. Формула соединения данного элемента с кислородом свидетельствует о том, что он расположен в седьмой группе, следовательно, это может быть или технеций, или йод. Но газообразное соединение с водородом состава НЭ технеций (металл, d-элемент) не образует, следовательно, данный элемент – йод.

13. Тест для самоконтроля

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

1. Чему равен положительный заряд ядра атома?

- 1) Числу протонов в ядре 2) Атомной массе 3) Числу нейтронов в ядре 4) Числу Авогадро

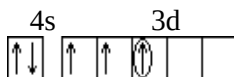
2. Какое квантовое число определяет ориентацию электронного облака?

- 1) Главное 2) Орбитальное 3) Магнитное 4) Спиновое

3. Какой подуровень в атоме заполняется электронами после 5s-подуровня?

- 1) 6s 2) 5p 3) 4d 4) 4f

4. Какой набор квантовых чисел характеризует отмеченный электрон в атоме ванадия?



- 1) $n = 4, l = 3, m_l = 2, m_s = 1/2$ 2) $n = 3, l = 2, m_l = -2, m_s = 1/2$
 3) $n = 3, l = 2, m_l = -1, m_s = 1/2$ 4) $n = 3, l = 2, m_l = 0, m_s = 1/2$

5. Сколько неспаренных электронов в атоме фосфора?

6. У какой группы частиц электронные формулы одинаковые?

- 1) Li, Na, K 2) Na, Mg, Al 3) Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 4) F⁻, Cl⁻, Br⁻

7. Чему равен атомный номер элемента в периодической системе, если состояние электронов в его атоме описывается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$?

8. К какому семейству химических элементов относится платина?

- 1) s 2) p 3) d 4) f

9. Какое свойство химического элемента соответствует, за редким исключением, номеру группы периодической системы, в которой он находится?

- 1) Заряд ядра атома 3) Число образуемых химических соединений
 2) Максимальная валентность 4) Число изотопов данного элемента в природе

10. Как называется характеристика атома, которая в периодах увеличивается, а в группах уменьшается?

- 1) Радиус атома 2) Энергия ионизации
 3) Атомный объем 4) Степень окисления в соединениях

14. Задания для самостоятельной работы

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

1. У элементов третьего периода главное квантовое число внешних электронов 3. При этом значении на энергетическом уровне может находиться 18 электронов, следовательно в третьем периоде должно быть 18 химических элементов. Почему их в действительности только 8?
2. Почему в периодах радиусы атомов уменьшаются, несмотря на увеличение числа протонов и нейтронов в ядрах атомов и числа электронов в электронной оболочке атомов?
3. Ионы Li^+ и H^- имеют одинаковое число электронов. Чему равно это число? Какой ион имеет больший радиус?
4. В каких случаях необходимо знание электроотрицательности элемента? Почему в периодах увеличиваются ионизационный потенциал и электроотрицательность элементов? Почему в группах уменьшаются ионизационный потенциал и электроотрицательность элементов?
5. Первый ионизационный потенциал элементов второго периода имеет следующие значения (в эВ/атом): 5,39 (Li), 9,23 (Be), 8,30 (B), 11,26 (C), 14,53 (N), 13,62 (O), 17,42 (F), 21,56 (Ne). Проанализируйте эти данные и сделайте выводы.
6. Почему металлические свойства элементов в периодах ослабевают, а в группах усиливаются?
7. На каком основании хром и серу, фосфор и ванадий, хлор и марганец располагают в одной группе, но в разных подгруппах периодической системы?
8. У некоторого элемента атомный номер равен 35. Не пользуясь периодической системой, определите: 1) период, в котором он находится, 2) группу и подгруппу, 3) семейство, 4) металл или неметалл, 5) максимальное и промежуточные значения валентности, 6) формулу его соединения с водородом, 7) формулы и свойства его соединений с кислородом, 8) формулы и свойства его гидроксидов.

Лекция 4

Тема 5. Химическая связь и строение вещества

По этой теме необходимо знать и уметь следующее (целевые установки).

1.(32). Объяснять содержание основных характеристик химической связи (длина, энергия, валентный угол, дипольный момент) и закономерности изменения длины и энергии связи в однотипных молекулах: неорганических ($\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$) и органических ($\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$).

2.(33). Объяснять причину образования ковалентной связи и её свойства (направленность, насыщенность, полярность, неполярность).

3.(34). Изображать схемами метода валентных связей обменный механизм образования химической связи в молекулах H_2 , N_2 , F_2 , HF , H_2O , H_2O_2 , NH_3 , CO_2 .

4.(35). Различать в молекулах N_2 и CO_2 σ -связь и π -связь, определять в них кратность химической связи; на примере молекул $\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$ и H_2-N_2 объяснять влияние кратности связи на её энергию.

5.(36). Знать простейшие молекулы (CO) и ионы (NH_4^+), в которых химическая связь образуется по донорно-акцепторному механизму; определять в них степень окисления, стехиометрическую и электронную валентность элементов.

6.(37). Знать и иллюстрировать примерами основные типы гибридизации (sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2); определять тип гибридизации по геометрическому строению молекулы (иона) и значению валентного угла и, наоборот, знать геометрическое строение молекул (ионов), соответствующее определённому типу гибридизации (при отсутствии несвязывающих орбиталей).

7.(38). Объяснять влияние несвязывающих орбиталей на строение молекул аммиака и воды.

8.(39). Объяснять методом молекулярных орбиталей образование и свойства двухатомных молекул и молекулярных ионов, содержащих элементы первого и второго периодов периодической системы.

9.(40). Объяснять природу ионной связи; знать, между какими элементами она возникает и как она влияет на свойства веществ; объяснять закономерность изменения степени ионности в рядах однотипных соединений.

10.(41). Объяснять металлическую связь и её свойства теорией электронного газа.

11.(42). Знать, между какими молекулами образуется водородная связь и как она влияет на свойства соединений (температуру и энтальпию кипения, растворимость).

12.(43). Знать, между какими молекулами имеет место ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия и как они влияют на свойства соединений.

13.(44). Знать агрегатные состояния вещества (твёрдое, жидкое, газ, плазма) и как они отличаются по виду частиц и энергии связи между ними.

14.(45). Для твёрдого состояния знать классификацию кристаллов по виду частиц в узлах кристаллической решетки и типу взаимодействия между ними (атомные, ионные, металлические, молекулярные) и характерные физико-химические свойства веществ с тем или иным типом кристаллов.

По теме «Химическая связь» читается две лекции. План первой лекции следующий.

1. Типы химической связи
2. Основные характеристики химической связи
3. Метод валентных связей
 - 3.1. Основная причина образования ковалентной связи
 - 3.2. Обменный механизм образования ковалентной связи
 - 3.3. Кратность ковалентной связи
 - 3.4. Типы перекрывания орбиталей
 - 3.5. Донорно-акцепторный механизм образования связи
 - 3.6. Дативный механизм образования связи
 - 3.7. Насыщаемость и направленность ковалентной связи
 - 3.8. Валентность в методе ВС
 - 3.9. Делокализованная связь
4. Гибридизация орбиталей
 - 4.1. Условия и закономерности гибридизации
 - 4.2. Типы гибридизации
5. Влияние несвязывающих орбиталей на строение молекул
6. Достоинства и недостатки метода валентных связей

1. Типы химической связи

Химическая связь – это взаимодействие между атомами, благодаря которому существуют молекулы, ионы, кристаллы. Основным условием образования химической связи является понижение энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов. Понижение энергии является результатом взаимодействия электрических полей, образуемых электронами тех атомов, которые участвуют в образовании химического соединения.

В зависимости от особенностей распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами существуют три типа химической связи: **ковалентная, ионная и металлическая**. Каждый тип связи придает веществам характерные свойства. Например, кристаллические вещества с ковалентной связью (алмаз, кремний, бор и т.д.) отличаются твердостью, хрупкостью, термостойкостью, электроизоляционными свойствами, они не растворяются в воде. Вещества с ионной связью (NaCl, KBr, Na₂SO₄ и т.д.) обычно тоже твердые, хрупкие, не проводят тока, но, как правило, растворяются в воде и эти растворы – электролиты. Металлические вещества (металлы и их сплавы) отличаются электро- и теплопроводностью и пластичны. Твердые вещества, образованные за счет межмолекулярного взаимодействия (сахар, парафин и т.д.) механически непрочны, легко плавятся и испаряются, хорошо растворяются, но их растворы – неэлектролиты.

Во многих веществах одновременно «присутствуют» несколько различных типов связи, например, в сульфате натрия – ионная связь между ионами Na⁺ и SO₄²⁻ и ковалентная – между серой и кислородом в сульфат-ионах.

2. Основные характеристики химической связи

Основные характеристики химических связей – это длина, энергия и валентный угол.

Длиной химической связи ($l_{\text{св}}$) называется расстояние между ядрами атомов в соединениях. В однотипных соединениях длина связи закономерно изменяется в согласии с изменением атомных радиусов, например, в молекулах галогеноводородов HF – HCl – HBr – HI длина связи возрастает, т.к. увеличивается радиус атомов в ряду F – Cl – Br – I.

Энергией связи ($E_{\text{св}}$) называется энергия, выделяющаяся при образовании химической связи или затрачиваемая на её разрыв. Молекулы распадаются при нагревании, действии электрических разрядов или радиации; по затраченной при этом энергии определяется энергия связи. В однотипных молекулах наблюдается зависимость между длиной и энергией связи: чем меньше длина связи, тем больше ее энергия, например:

Молекула	HF	HCl	HBr	HI
$l_{\text{св}}$, нм	0,092	0,128	0,142	0,162
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	566	432	366	298

Пример 1. Расположите в ряд по уменьшению энергии связи соединения углерода с галогенами.

Решение. Согласно закономерностям периодической системы, радиус атомов в группах, в том числе в ряду F – Cl – Br – I увеличивается, поэтому длина связи в ряду CF₄ – CCl₄ – CBr₄ – CI₄ тоже увеличивается, а поскольку молекулы однотипны, то энергия связи уменьшается. Этот вывод подтверждается опытными данными по энергии связи в молекулах (кДж/моль): CF₄ –, CCl₄ –, CBr₄ –, CI₄ –

Валентным углом называется угол, образованный воображаемыми линиями, соединяющими центры атомов (рис. 1).

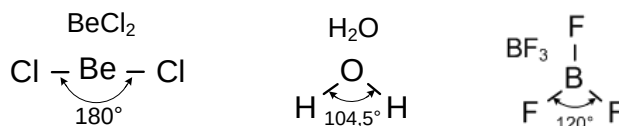


Рис. 1. Примеры молекул с различными валентными углами

Пример 2. Среди молекул Cl₂, Br₂, I₂ укажите молекулу с наименьшей длиной и наибольшей энергией связи.

Решение. Согласно закономерностям периодической системы, радиус атомов в группах, в том числе в ряду Cl – Br – I увеличивается, следовательно, молекулой с наименьшей длиной и наибольшей энергией связи является молекула хлора Cl₂. Этот вывод подтверждается опытными данными:

Молекула	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Длина связи, нм	0,199	0,228	0,267
Энергия связи, кДж/моль	242,3	192,9	151,0

Для объяснения механизма образования ковалентной химической связи разработано несколько методов (теорий). Наиболее общими являются метод **валентных связей** (метод ВС) и **молекулярных орбиталей** (метод МО).

3. Метод валентных связей

3.1. Основная причина образования ковалентной связи

В методе валентных связей основной причиной появления химической связи считается образование одной или нескольких общих электронных пар в пространстве между атомами.

Гипотезу об образовании ковалентной связи за счет обобществления электронов впервые выдвинул Дж. Льюис (1914). Но научное объяснение этой гипотезы впервые было дано В. Гейтлером и Ф. Лондоном (1927), которые нашли приближенное решение уравнения Шредингера для молекулы водорода. Это решение показывает, что при сближении атомов, имеющих электроны с противоположно направленными («антипараллельными») спинами, происходит понижение энергии и образование молекулы а если электроны имеют одинаково направленные (параллельные) спины, то энергия не понижается и связь не образуется. Соответствующие кривые на рис. 2 являются иллюстрацией расчетов Гейтлера и Лондона.

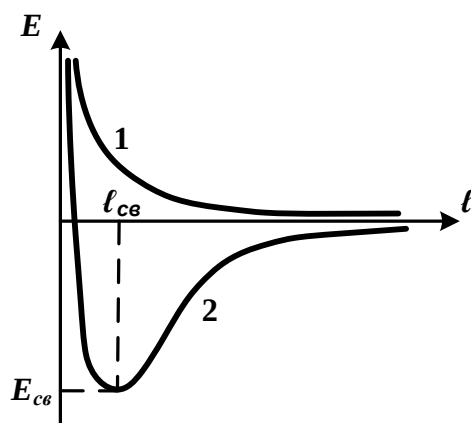


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии двух атомов водорода от межъядерного расстояния:

- 1 – химическая связь не образуется (электроны с одинаковыми значениями спинов);
- 2 – кривая образования устойчивой молекулы (электроны с противоположными значениями спинов);
- E – энергия; l – межъядерное расстояние; $l_{св}$ – длина связи. $E_{св}$ – энергия связи

Таким образом, ковалентная связь возникает за счет образования общих электронных пар, принадлежащих одновременно обоим связанным атомам. В методе ВС химическая связь называется **локализованной двухцентровой связью**.

3.2. Обменный механизм образования ковалентной связи

Существуют два механизма образования общих электронных пар: обменный и донорно-акцепторный.

При обменном механизме общие пары электронов образуются в результате спаривания неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам. Само собой разумеется, что неспаренные электроны находятся на внешнем (валентном) энергетическом уровне.

Образование химических связей по обменному механизму можно наглядно иллюстрировать. Например, необходимо показать образование молекул водорода, фтора и азота.

Вначале рассматривается электронное строение атомов:

–водород (H): $1s^1$ или (рис .3.1) – один неспаренный электрон;

–фтор (F): $[\text{He}]2s^2 2p^5$ или (рис. 3.2) – также один неспаренный электрон;

–азот (N): $[\text{He}]2s^2 2p^3$ или (рис. 3.3) – три неспаренных электрона.

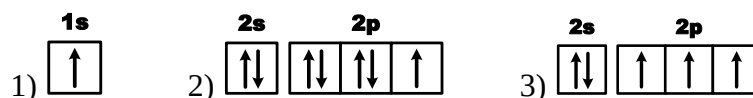


Рис.3. Электронно-графические схемы валентных электронов атомов водорода (1), фтора (2) и азота (3)

Образование общих электронных пар в молекулах показано на рис. 4.

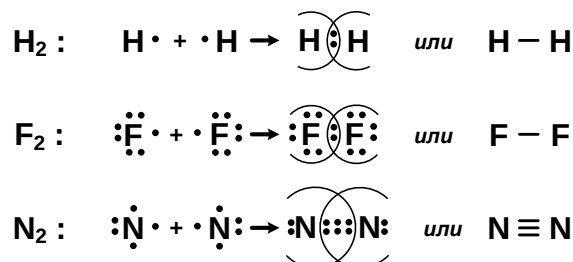


Рис.4. Образование общих электронных пар в молекулах водорода, фтора и азота

Из этого рисунка следует, что при образовании молекул каждый атом достраивает свою электронную оболочку до устойчивой электронной оболочки атома ближайшего в периодической системе благородного газа. Тем самым подтверждается гипотеза Льюиса об образовании ковалентной связи за счет обобществления электронов.

Но схемы рисунка 4 не отражают то, что общие электронные пары образуются при спаривании неспаренных электронов с противоположными значениями спиновых квантовых чисел. Поэтому для наглядного выражения обменного механизма чаще используются другие схемы, которые в некоторых учебных пособиях называются электронными схемами метода ВС. Для молекул водорода, фтора и азота они представлены на рис. 5.

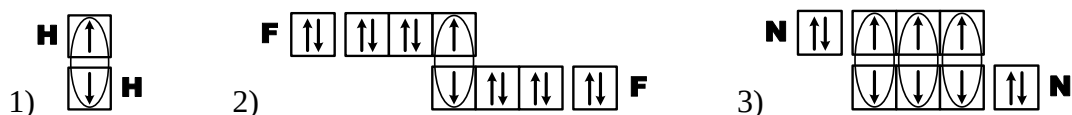


Рис. 5. Электронные схемы молекул водорода (1), фтора (2) и азота (3) по методу валентных связей

В молекулах, состоящих из атомов разных элементов, образование общих электронных пар показано на рис. 6.

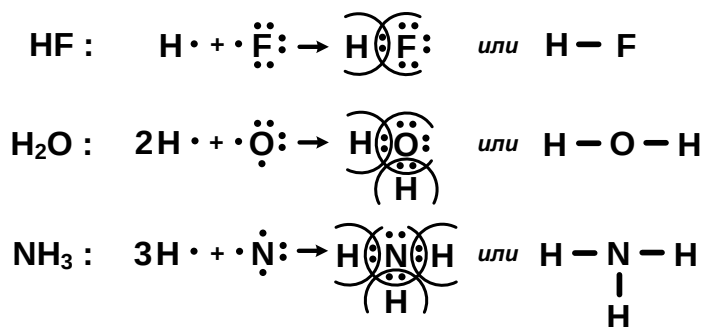


Рис. 6. Образование общих электронных пар в молекулах фтороводорода, воды и аммиака

При замене каждой общей электронной пары чёрточкой получают структурные формулы:

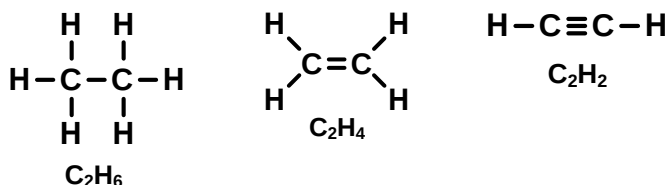
Формула	H ₂	F ₂	N ₂	HCl	H ₂ O	NH ₃
Структурная формула						

3.3. Кратность ковалентной связи

Кратностью химической связи в методе ВС называется *число общих электронных пар, принадлежащих двум связанным атомам*.

Например, в молекуле H₂, F₂, HCl, H₂O и NH₃ кратность связей равна единице (одинарная связь) а в молекуле азота – трем (тройная связь). В молекулах органических соединений C₂H₆, C₂H₄ и C₂H₂ кратность химической связи между атомами углерода равна единице, двум и трём: Очевидно, что чем больше кратность химической связи, тем она прочнее, например:

Молекула



Кратность связи атомов углерода

1

2

3

Энергия связи, кДж/моль

3.4 Типы перекрывания орбиталей

При образовании химической связи атомные орбитали частично проникают одна в другую; этот процесс называется **перекрыванием** орбиталей. В результате перекрывания в пространстве между атомами увеличивается электронная плотность. На рис. 7 показано перекрывание орбиталей в молекулах водорода, фтора и фтороводорода.

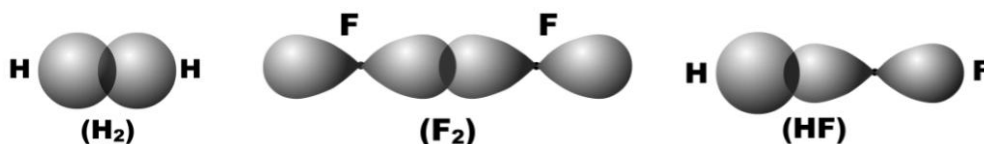


Рис. 7. Перекрывание электронных облаков в молекулах водорода, фтора и фтороводорода

Зона повышенной отрицательно заряженной электронной плотности (на рисунках она затемнена) притягивает к себе положительно заряженные ядра атомов, обеспечивая между ними химическую связь.

На рис. 7 атомные орбитали перекрываются по линии, соединяющей ядра атомов. Такое перекрывание обозначается символом σ (**сигма-связь**). Сигма-связь возникает при перекрывании орбиталей s-s и s-p, а также орбиталей p-p, расположенных вдоль одной оси (примеры показаны на рис. 7). Кроме этого, сигма-связь возникает при перекрывании орбиталей s-d, а также орбиталей d-d, вытянутых вдоль одной оси, но такие случаи встречаются редко.

Атомные орбитали могут перекрываться по линии, перпендикулярной линии связи; такое перекрывание обозначается символом π (**пи-связь**). Примером такого перекрывания орбиталей является молекула азота N₂ с тройной связью, одна из которых σ -связь, а две другие – π -связи (рис. 8)

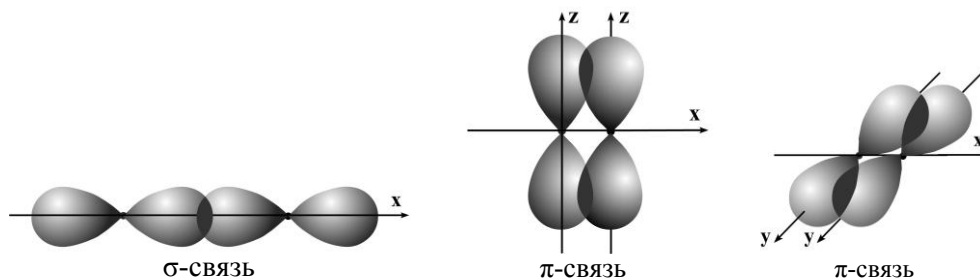


Рис. 8. Схема образования сигма (σ)- и пи (π)-связей в молекуле азота

Энергия σ -связи всегда больше энергии π -связи. Это означает, что π -связи могут возникать только как дополнительные к σ -связи при кратности связи два или три.

3.5. Донорно-акцепторный механизм образования связи

При донорно-акцепторном механизме связывающие электронные пары образуются за счет объединения пары валентных электронов одного атома (**донора**) со свободной орбиталью другого атома (**акцептора**). Этот процесс сопровождается также перекрыванием двух атомных орбиталей, образованием области повышенной электронной плотности между ядрами атомов и понижением энергии электронов.

Классическим примером донорно-акцепторного механизма является образование катиона аммония NH_4^+ при взаимодействии аммиака с растворами кислот.

В молекуле аммиака имеется неподеленная пара валентных электронов, принадлежащая атому азота (см. рисунок), а в растворах кислот – катион водорода H^+ – частица со свободной орбиталью. Следовательно, молекула аммиака является донором электронной пары, а катион водорода – акцептором. Схема образования связи в катионе аммония по донорно-акцепторному механизму показана на рис. 9.

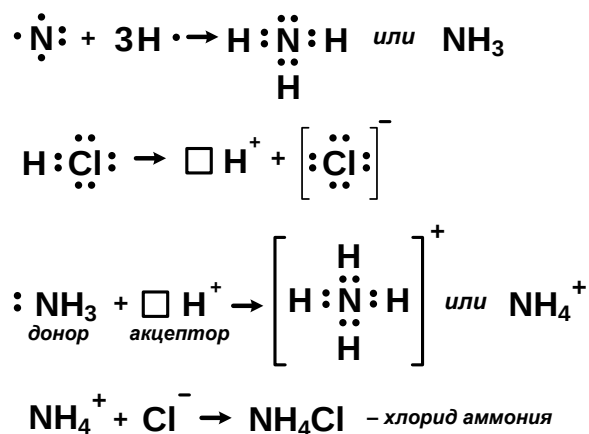


Рис. 9. Схема образования катиона аммония

В ионе NH_4^+ все связи равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования (в исходных молекулах NH_3 связи N–H образуются по обменному механизму).

3.6. Дативный механизм образования связи

Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает d-орбитали, могут выступать одновременно в роли и донора, и акцептора неподеленных пар электронов. Взаимодействие двух атомов, при котором каждый из них выступает в роли донора и акцептора электронных пар одновременно, называется **дативным механизмом** образования связи.

Примером проявления дативного механизма является взаимодействие атомов хлора в молекуле Cl_2 , схема которого приведена на рис. 10.

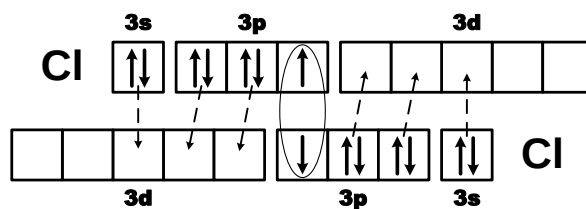


Рис. 10. Схема образования молекулы хлора Cl_2

— — — — — связь, образующаяся по обменному механизму

— — — — — связи, образующиеся по дативному механизму

Действие дативного механизма связи приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула хлора Cl_2 , несмотря на большую длину связи, является более прочной (243 кДж/моль), чем молекула фтора F_2 (159 кДж/моль), ковалентная связь в которой образуется только по обменному механизму.

3.7. Насыщаемость и направленность ковалентной связи

Гейтлер и Лондон провели расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода ($\text{H}_2 + \text{H} = \text{H}_3$). Расчет показал, что образование молекулы H_3 невозможно. Невозможность присоединения третьего атома водорода к молекуле H_2 объясняется тем, что спин третьего атома неизбежно будет совпадать по значению (направлению) со спином одного из атомов в молекуле, что невозможно в соответствии с принципом Паули. Таким образом, ковалентная связь **насыщаема**. Насыщаемость ковалентной связи определяет состав молекул.

Другим свойством ковалентной связи является ее **направленность**. Это свойство ковалентной связи объясняется тем, что в первую очередь между атомами образуется наиболее прочная σ -связь, которая возникает в результате перекрывания орбиталей вдоль прямой линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Это придает ковалентной связи определенную направленность. От этого зависит геометрическое строение молекул, которое будет рассмотрено в конце этой лекции.

3.8. Валентность в методе ВС

Согласно методу ВС, для образования химической связи по обменному механизму каждый атом затрачивает один неспаренный электрон. Следовательно, валентность химического элемента определяется числом неспаренных электронов в его атоме в нормальном или возбужденном состоянии.

В атоме **водорода** имеется один неспаренный электрон, поэтому он всегда одновалентен.

В атоме **гелия** в нормальном состоянии нет неспаренных электронов: его оба электрона находятся на орбиталях $1s$ в спаренном состоянии ($1s^2$). Возбуждение же атома с переходом электрона на следующий энергетический уровень требует большой затраты энергии. Для атома гелия энергия возбуждения электрона из состояния $1s$ на орбиталь $2s$ равна 1672 кДж/моль. Такие высокие энергии возбуждения при химических реакциях не наблюдаются. Поэтому гелий не образует соединений, его валентность равна нулю.

Атом **лития** в нормальном состоянии имеет один неспаренный электрон: $1s^2 2s^1$. Распаривание двух электронов, находящихся на первом энергетическом уровне, с переходом одного из них на второй энергетический уровень (на свободную $2p$ -орбиталь) требует большой энергии. Поэтому литий одновалентен.

Для **бериллия** перевод его в возбужденное состояние (Be^*) по схеме (рис. 11) требует сравнительно небольшой энергии (259 кДж/моль), поэтому в возбужденном состоянии у атома бериллия два неспаренных электрона, благодаря которым он двухвалентен.

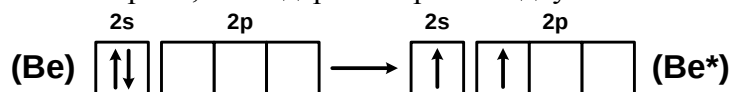


Рис. 11. Схема возбуждения атомов бериллия

Атом **бора** в нормальном состоянии ($[\text{He}]2s^2 2p^1$) имеет один неспаренный электрон, но при возбуждении их число увеличивается до трёх (рис. 12), поэтому бор трехвалентен.

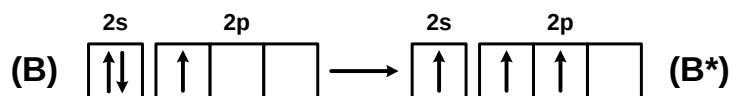


Рис. 12. Схема возбуждения атомов бора

У атома **углерода** в нормальном состоянии имеется два неспаренных электрона, поэтому в некоторых соединениях он двухвалентен. Но для углерода более характерна валентность четыре. Четырехвалентное состояние объясняется возбуждением атомов (рис. 13):

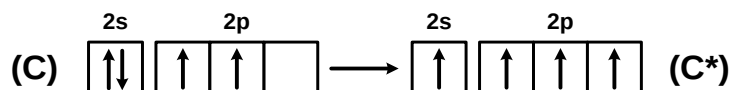


Рис. 13. Схема возбуждения атомов углерода

У атома **азота** имеется три неспаренных электрона: $2s^2 2p^3$. На втором энергетическом уровне свободных орбиталей нет, поэтому расспаривание электронов, находящихся на 2s-орбитали, невозможно. Следовательно, с позиций метода ВС валентность азота не может быть больше трех. Действительно, азот с одновалентными элементами водородом и фтором образует NH_3 и NF_3 и не образует NH_5 и NF_5 . Но максимальная стехиометрическая валентность азота может быть равна пяти (N_2O_5 , HNO_3 , NaNO_3 и т.п.). Здесь имеет место расхождение между стехиометрической валентностью и числом двухэлектронных связей.

В атоме **кислорода** два неспаренных электрона ($2s^2 2p^4$), на втором энергетическом уровне свободных орбиталей нет, поэтому расспаривание спаренных электронов невозможно. Поэтому кислород, согласно методу ВС, двухвалентен, несмотря на то, что в его атоме имеется формально шесть валентных электронов.

В атоме **фтора** имеется один неспаренный электрон ($2s^2 2p^5$), расспаривание спаренных электронов из-за отсутствия свободных орбиталей невозможно, поэтому фтор одновалентен, хотя его атом имеет семь валентных электронов.

Электронное строение атома последнего элемента второго периода **неона** таково ($2s^2 2p^6$), что в нем нет неспаренных электронов. Поэтому неон, подобно гелию, не образует соединений; его валентность равна нулю.

У элементов третьего периода валентные электроны в атомах располагаются на третьем энергетическом уровне, на котором имеется свободный 3d-подуровень. За счет этого появляются дополнительные возможности для расспаривания электронов и увеличения валентности элементов.

Так, например, **фосфор**, в отличие от азота, может иметь пять неспаренных электронов благодаря возбуждению по схеме (рис. 14), что объясняет существование молекул не только PH_3 , PF_3 , PCl_3 , но и PF_5 , PCl_5 и т.п.



Рис. 14. Схема возбуждения атомов фосфора

У **серы** возможны два варианта возбуждения атома (рис. 15), поэтому сера, кроме двухвалентного состояния (H_2S), может быть четырехвалентной (SO_2) и шестивалентной (SO_3 , H_2SO_4 , SF_6 и т.п.).

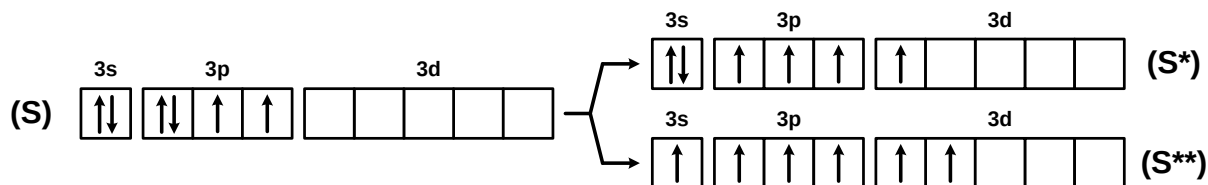


Рис. 15. Схема возбуждения атомов серы

Хлор, кроме одновалентного состояния (HCl , Cl_2O), обусловленного одним неспаренным электроном в невозбужденном атоме, проявляет валентность три (ClF_3 , Cl_2O_3 , HClO_2), пять

(ClF_5 , HClO_3) и семь (ClF_7 , HClO_4 , Cl_2O_7). Объяснение этому факту – три варианта возбуждения с переходом валентных электронов на свободные орбитали 3d-подуровня (рис. 16):

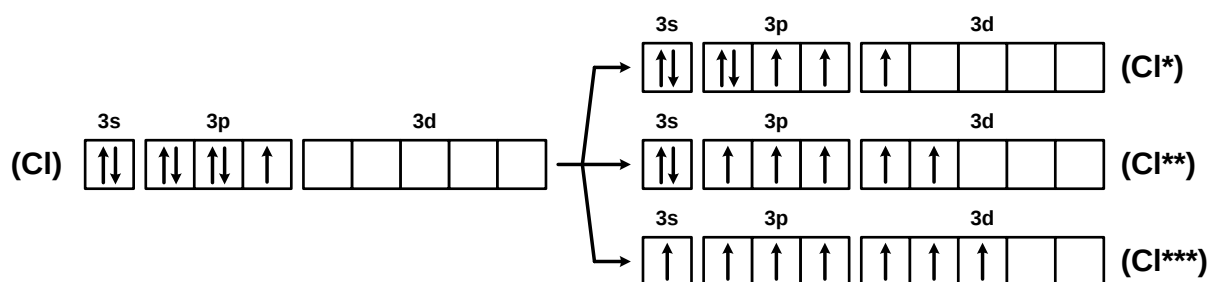


Рис. 16. Схема возбуждения атомов хлора

Таким образом, объяснение валентности элементов числом неспаренных электронов в атомах в общем согласуется со стехиометрической валентностью, но имеется немало исключений, когда стехиометрическая валентность элемента **не равна** числу неспаренных электронов в атоме. Например, в пероксиде водорода стехиометрическая валентность кислорода равна единице, хотя атомы кислорода имеют по два неспаренных электрона. Поэтому валентность элементов, обусловленную наличием неспаренных электронов в атомах в нормальном и возбужденном состояниях, называют, в отличие от стехиометрической валентности, **ковалентностью**.

Пример 3. Определите ковалентность и стехиометрическую валентность азота в молекулярном азоте N_2 и кислорода в пероксиде водорода H_2O_2 .

Решение. 1) В молекуле N_2 в химической связи участвуют по три неспаренных электрона от каждого атома, связь обусловлена тремя общими электронными парами: $\text{N}:::\text{N}$ (рис. 5). Следовательно, ковалентность азота равна трем. Но стехиометрическая валентность, которая показывает, со сколькими атомами *другого* одновалентного элемента соединяется атом данного элемента, равна нулю.

2) В молекуле H_2O_2 кислород использует в образовании связи два имеющихся в его атоме неспаренных электрона; один неспаренный электрон участвует в связи с атомом водорода, а другой – с атомом кислорода:



Следовательно, ковалентность кислорода равна двум, но стехиометрическая валентность – единице, так как связи атомов одного элемента друг с другом в стехиометрической валентности не учитываются.

Пример 4. Объясните образование химической связи в молекуле оксида углерода CO , определить ковалентность и электронную валентность углерода в этом соединении.

Решение. У атомов углерода и кислорода имеется по два неспаренных электрона. Можно предполагать, что между этими атомами возникает двойная связь по обменному механизму. Но оксид углерода CO представляет собой очень прочную молекулу с энергией связи большей (1075 кДж/моль), чем в молекуле азота (945 кДж/моль), в которой атомы азота связаны тройной связью. Поэтому химическая связь в молекуле CO считается тройной: две общие электронные пары образуются по обменному, а третья – по донорно-акцепторному механизму. Донором электронной пары при этом является атом кислорода, а акцептором – углерода. Схема образования связей в этой молекуле приведена на рисунке (рис. 17), на котором образование общих электронных пар по обменному механизму показано сплошными линиями, а по донорно-акцепторному – пунктирной стрелкой, направленной от пары электронов донора к свободной орбитали акцептора.

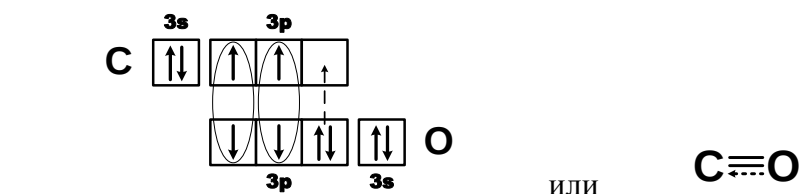


Рис. 17. Схема химической связи в молекуле CO

○ – связи, образующиеся по обменному механизму

— — → — связь, образующаяся по донорно-акцепторному механизму

Таким образом, оксид углерода СО представляет собой химическое соединение, в котором стехиометрическая валентность (два) и ковалентность (два) обоих атомов меньше числа образующихся между ними связей (три).

Многие неорганические соединения, подобно оксиду углерода СО, сочетают в себе обменный и донорно-акцепторный механизмы химической связи, причем, связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, не отличаются ни длиной, ни энергией от связей, образованных по обменному механизму. Поэтому ковалентность является неполной характеристикой валентных возможностей элемента. Целесообразно использовать для этой цели понятие **электронная (или связевая) валентность**, которое учитывает связи, образующиеся как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму. В настоящее время аналогом этого понятия является термин **число связей**, который неудачен. Например, говорят, что в оксиде углерода СО число связей равно трём. Но в действительности это не так: связь между атомами одна, а три – её кратность и электронная валентность углерода.

3.9. Делокализованная связь

Во всех рассмотренных примерах электронная пара, обеспечивающая химическую связь, принадлежит только двум связанным атомам, т.е. электронная пара **локализована**. Но во многих случаях объяснение связи локализованными электронными парами противоречит опытным данным. Поэтому для объяснения химической связи часто используется понятие о подвижных или делокализованных электронах. Химическая связь, образуемая подвижными электронами, называется **делокализованной**. Такая связь имеется в молекуле HNO_3 , ионах CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , во многих органических соединениях. Классическим примером молекул с делокализованными связями является молекула бензола C_6H_6 .

В молекуле бензола шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник. Валентный угол 120° соответствует sp^2 -гибридизации орбиталей углерода. При этом две гибридные орбитали, расположенные под углом 120° , образуют связи с соседними атомами углерода, а третья присоединяет атом водорода. На рис. 18 показаны локализованные σ -связи в этой молекуле (вид «сверху»).

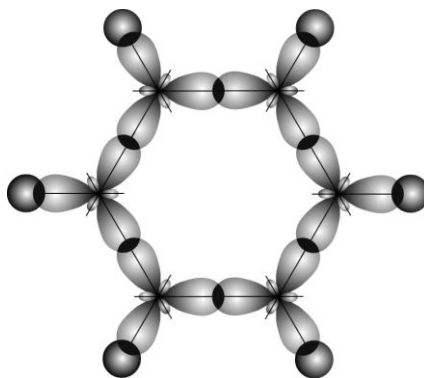


Рис. 18. Схема образования локализованных σ -связей в молекулах бензола

В атоме углерода при sp^2 -гибридизации остается одна негибридная p -орбиталь, направленная перпендикулярно плоскости, в которой находятся гибридные орбитали. Перекрыванием боковых областей этих орбиталей в молекуле бензола образуются три π -связи.

Энергия связи между атомами углерода в этой молекуле равна 487 кДж/моль, т.е. имеет промежуточное значение между энергией одиночной связи $\text{C}-\text{C}$ в этане (385 кДж/моль) и двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в этилене (592 кДж/моль). Это свидетельствует о том, что π -связи делокализованы: электроны π -связей движутся свободно по всему замкнутому шестиугольнику и «обслуживают» все шесть связей. На рис. 19 молекула C_6H_6 показана «сбоку»: видны негибридные p -орбитали и делокализованная π -связь между ними.

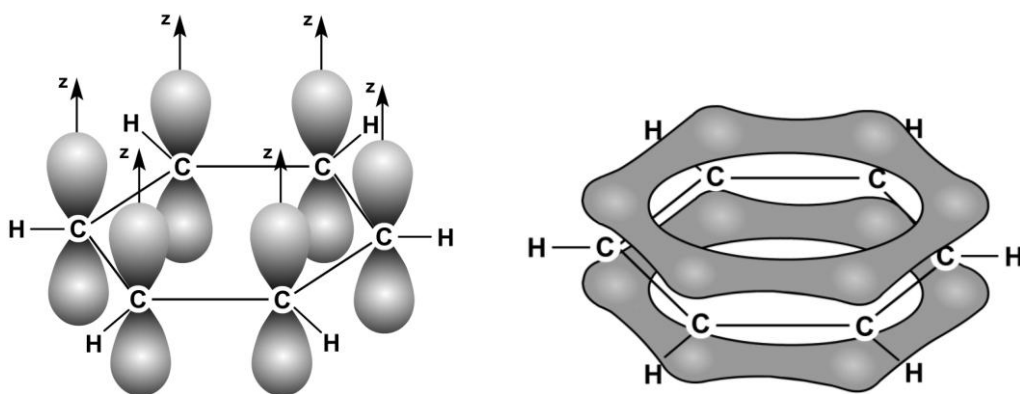


Рис. 19. Схема образования делокализованной π -связи в молекулах бензола

Таким образом, кратность связи между атомами углерода в молекуле C_6H_6 равна 1,5 (одна σ -связь и половина π -связи). Современное схематическое изображение бензольного кольца, в котором пунктиром показана делокализованная π -связь по всему кольцу, отличается от того, которое использовалось ранее (рис. 20)

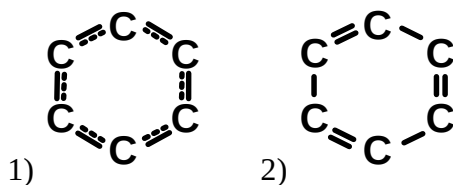


Рис. 20. Схематическое изображение бензольного кольца: 1 – современное, 2 – устаревшее

4. Гибридизация орбиталей

Атомные орбитали s , p , и d одного энергетического уровня, имеющие различную форму в свободном атоме, при образовании химической связи с другими атомами могут приобретать одинаковую форму. Этот процесс называется **гибридизацией** атомных орбиталей. Идею о гибридизации выдвинул Л. Полинг (США, 1931). Гибридизация объясняет пространственную форму молекул и является основой **стереохимии** – науки о строении химических соединений.

4.1. Условия и закономерности гибридизации

Для возникновения гибридных орбиталей необходимо соблюдение трех условий.

1. Атомные орбитали, участвующие в гибридизации, должны иметь близкую энергию, поэтому гибридизируются орбитали одного энергетического уровня: $2s$ и $2p$, $3s$, $3p$ и $3d$ и т.д.
2. Гибридирующиеся орбитали должны хорошо перекрываться, поэтому во всех типах гибридизации участвует s -орбиталь, которая хорошо перекрывается с другими орбиталями.
3. В гибридизации могут участвовать атомные орбитали с достаточно высокой электронной плотностью. При удалении атомных орбиталей от ядра (с ростом главного квантового числа n) они становятся более расплывчатыми, поэтому более устойчивая гибридизация осуществляется в атомах элементов, расположенных во втором и третьем периодах.

Основная закономерность гибридизации состоит в том, *число гибридных орбиталей всегда равно суммарному числу исходных орбиталей*. К примеру, если в гибридизации участвует одна s -АО и две p -АО, то число образующихся гибридных орбиталей будет равно трем.

Гибридизация сопровождается изменением формы орбиталей. Гибридные орбитали (они обозначаются символом q) вытянуты в одну сторону от ядра в большей степени, чем в другую (рис. 21) Поэтому химические связи с участием гибридных орбиталей обладают большей прочностью, чем связи с участием негибридных («чистых») орбиталей.



Рис. 21. Форма гибридной орбитали

На гибридизацию энергия затрачивается, поэтому сам по себе процесс гибридизации энергетически не выгоден. Но, благодаря образованию более прочных химических связей, энергия, затрачиваемая на гибридизацию, компенсируется со значительным выигрышем.

4.2. Типы гибридизации

Чаще всего встречаются гибридизации sp , sp^2 , sp^3 и sp^3d^2 . Каждому типу гибридизации соответствует определенное пространственное строение молекул вещества.

sp -Гибридизация. Этот тип гибридизации наблюдается при образовании атомом двух связей за счет электронов, находящихся на s -орбитали и на одной p -орбитали (одного и того же энергетического уровня). При этом образуются две гибридные q -орбитали, направленные в противоположные стороны под углом 180° (рис. 22).

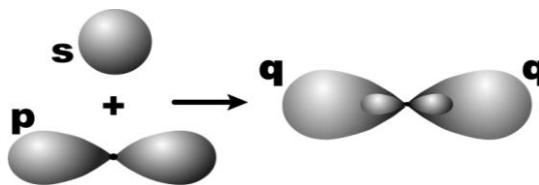


Рис. 22. Схема sp -гибридизации

При sp -гибридизации образуются линейные трехатомные молекулы типа AB_2 , где A – центральный атом, у которого происходит гибридизация, а B – присоединенные атомы, у которых гибридизация не происходит. Такие молекулы образуются атомами бериллия, магния, а также атомами углерода в ацетилене (C_2H_2) и в углекислом газе (CO_2).

Пример 5. Объясните химическую связь в молекулах BeH_2 и BeF_2 и строение этих молекул.

Решение. Атомы бериллия в нормальном состоянии не образуют химических связей, т.к. не имеют неспаренных электронов ($2s^2$). В возбужденном состоянии ($2s^1 2p^1$) электроны находятся на разных орбиталях, поэтому при образовании связей происходит sp -гибридизация по схеме, приведенной на рис. 22. К двум гибридным орбиталям присоединяются два атома водорода или фтора, как показано на рис. 23.

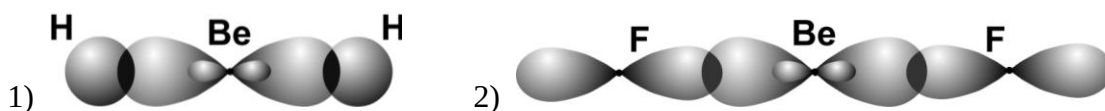


Рис. 23. Схема образования молекул BeH_2 (1) и BeF_2 (2)

Образующиеся молекулы – линейные, валентный угол 180° .

Пример 6. По экспериментальным данным молекула CO_2 – линейная, причём, обе связи углерода с кислородом одинаковы по длине (0,116 нм) и энергии (800 кДж/моль). Как объясняются эти данные?

Решение. Эти данные о молекуле диоксида углерода объясняет следующая модель ее образования.

Атом углерода образует связи в возбужденном состоянии, при котором он имеет четыре неспаренных электрона: $2s^1 2p^3$. При образовании связей происходит sp -гибридизация орбиталей. Гибридные орбитали направлены по прямой линии в противоположные стороны от ядра атома, а оставшиеся две чистые (негибридные) p -орбитали располагаются перпендикулярно друг к другу и к гибридным орбиталям. Все орбитали (гибридные и негибридные) содержат по одному неспаренному электрону.

Каждый атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона на двух взаимно перпендикулярных p -орбиталях, присоединяется к атому углерода σ -связью и π -связью: σ -связь образуется с участием гибридной орбитали углерода, а π -связь образуется перекрыванием чистых p -орбиталей атомов углерода и кислорода. Образование связей в молекуле CO_2 показано на рис. 24.

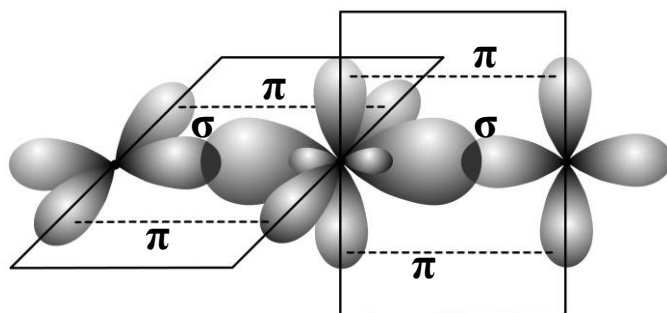


Рис. 24. Схема образования молекулы CO_2

Кратность связи, равная двум, объясняет большую прочность связи, а sp -гибридизация – линейное строение молекулы.

Смешивание одной s - и двух p -орбиталей называется **sp^2 -гибридизацией**. При этой гибридизации получаются три равноценные q -орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° (рис. 25).

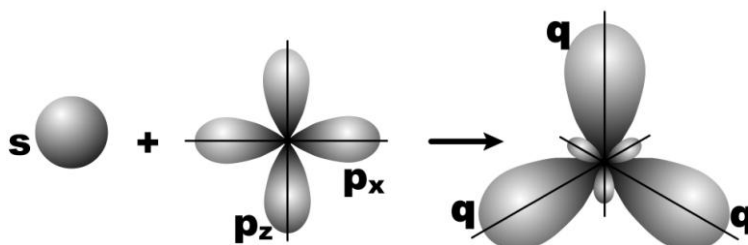


Рис. 25. Схема sp^2 -гибридизации

Образующиеся при этой гибридизации молекулы типа AB_3 имеют форму плоского правильного треугольника с атомами А в центре и атомами В в его вершинах. Такая гибридизация происходит в атомах бора и других элементов третьей группы и в атомах углерода в молекуле C_2H_4 и в ионе CO_3^{2-} .

Пример 7. Объясните образование химических связей в молекуле BH_3 и ее строение.

Решение. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что в молекуле BH_3 все три связи В–Н расположены в одной плоскости, углы между связями равны 120° . Это строение молекулы объясняется тем, что в атоме бора в возбужденном состоянии смешиваются валентные орбитали, занятые неспаренными электронами ($2s^1 2p^2$) и он образует связи sp^2 -гибридными орбиталями. Схема молекулы BH_3 приведена на рис. 26.

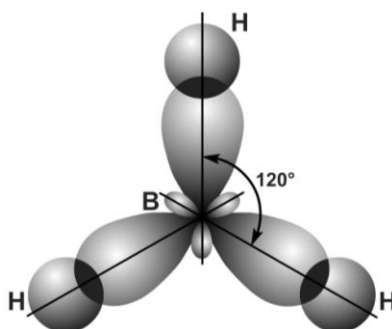


Рис. 26. Схема образования молекулы BH_3

Если в гибридизации участвуют одна s - и три p -орбитали (**sp^3 -гибридизация**), то в результате образуются четыре гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра, т.е. ориентированные под углами $109^\circ 28'$ ($\sim 109,5^\circ$) друг к другу. Образующиеся молекулы имеют тетраэдрическое строение. Гибридизацией этого типа объясняется строение предельных углеводо-

родов, соединений углерода с галогенами, многих соединений кремния, катиона аммония NH_4^+ и др. Классическим примером этой гибридизации является молекула метана CH_4 (рис. 27)

Рис. 27. Схема образования химических связей в молекуле CH_4
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Если в гибридизации участвуют одна s-, три p- и две d-орбитали (sp^3d^2 -гибридизация), то возникают шесть гибридных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра, т.е. ориентированных под углами 90° друг к другу. Образующиеся молекулы имеют октаэдрическое строение. Гибридизацией этого типа объясняется строение соединений серы, селена и теллура с галогенами, например SF_6 и SeF_6 , и многих комплексных ионов: $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т.д. На рис. 28 показано образование молекулы гексафторида серы.

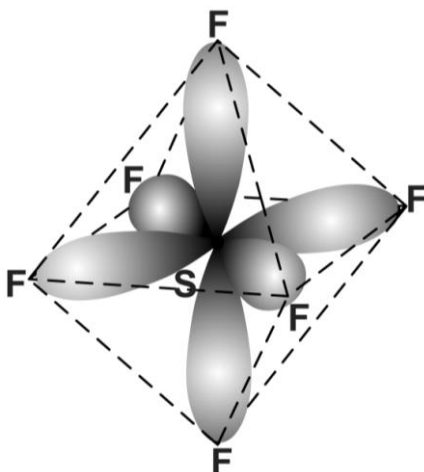
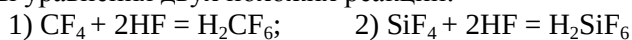


Рис. 28. Схема молекулы SF_6

Химические связи с участием гибридных орбиталей отличаются большой прочностью. Если энергию σ -связи, образованную «чистыми» s-орбиталями, принять за единицу, то энергия связи при sp -гибридизации будет равна 1,43, при sp^2 -гибридизации 1,99, при sp^3 -гибридизации 2,00, а при sp^3d^2 -гибридизации 2,92. Увеличение прочности связей объясняется более полным перекрыванием гибридных орбиталей с негибридными при образовании химической связи.

Кроме рассмотренных типов гибридизации, в химических соединениях встречаются гибридизации sp^2d , sp^3d , sp^3d^3 , sp^3d^3 и другие. При sp^2d -гибридизации молекулы и ионы имеют квадратную форму, при sp^3d -гибридизации – форму тригональной бипирамиды и при sp^3d^3 -гибридизации – пентагональной бипирамиды. Другие типы гибридизации встречаются редко.

Пример 8. Приведены уравнения двух похожих реакций:



Какая из них невозможна с точки зрения образования химических связей?

Решение. Для образования H_2CF_6 необходима sp^3d^2 -гибридизация, но в атоме углерода валентные электроны находятся на втором энергетическом уровне, на котором нет d-орбиталей. Поэтому первая реакция в принципе невозможна. Вторая реакция возможна, так как sp^3d^2 -гибридизация у кремния возможна.

5. Влияние несвязывающих орбиталей на строение молекул

Пространственно-геометрическое строение многих молекул и ионов не соответствует ни одному типу гибридизации атомных орбиталей, что объясняется наличием несвязывающих орбиталей, имеющих у центрального атома.

В гибридизации могут участвовать не только те орбитали, которые заняты неспаренными электронами, но и орбитали, заполненные спаренными электронами. В этом случае и на гибридных орбиталях находятся спаренные электроны. Такие орбитали называются **несвязывающими** (или неэквивалентными). Это название не следует понимать буквально, т.к. такие орбитали могут участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму, но *по обменному механизму они химических связей не образуют*.

Например, углерод в молекуле метана и азот в молекуле аммиака находятся в одинаковом sp^3 -гибридном состоянии. В атоме углерода все четыре гибридные орбитали – связывающие, поэтому молекула CH_4 имеет тетраэдрическое строение (рис. 27) с валентным углом $109,5^\circ$.

Молекула аммиака при тетраэдрическом расположении четырех гибридных орбиталей атома азота имеет форму тригональной пирамиды (рис. 29), так как одна вершина в тетраэдре занята несвязывающей орбиталью.

Рис. 29. Схема молекулы NH_3

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Но если к этой орбитали присоединяется по донорно-акцепторному механизму катион водорода, то образующийся катион аммония NH_4^+ имеет форму тетраэдра, как и молекула метана.

Валентный угол в молекуле аммиака ($107,5^\circ$) меньше тетраэдрического угла ($109,5^\circ$), следовательно, несвязывающая орбиталь влияет на валентный угол между связывающими орбиталями. Это влияние объясняется методом отталкивания электронных пар валентной оболочки (метод ОЭПВО).

Согласно этому методу, пространственно-геометрическое строение молекул определяется взаимным отталкиванием орбиталей центрального атома. Когда все орбитали – связывающие, они отталкиваются с одинаковой силой, устанавливаются на максимальном удалении одна от другой и образуют молекулы с симметричной неискаженной структурой – линейной, треугольной, тетраэдрической, октаэдрической и т.д. Но несвязывающая орбиталь обладает более сильным отталкивающим действием, поэтому при наличии такой орбитали углы между связывающими орбиталями уменьшаются.

Влияние несвязывающей орбитали на валентные углы между связывающими орбиталями проявляется тем сильнее, чем дальше от ядра находятся эти орбитали, т.е. чем больше главное квантовое число валентных электронов. Кроме того, это влияние тем сильнее, чем более электроотрицателен атом – партнер центрального атома. Само собой разумеется, что две или три несвязывающие орбитали влияют на валентные углы сильнее, чем одна. В этой связи интересно рассмотреть строение наиболее распространенного вещества – воды.

В молекуле H_2O атом кислорода образует связи sp^3 -гибридными орбиталями, на которых находятся шесть валентных электронов, поэтому две гибридные орбитали – связывающие, а две – несвязывающие (рис. 30).

Рис. 30. Схема молекулы H_2O

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Сильное отталкивание двух несвязывающих орбиталей приводит к установлению валентного угла $104,5^\circ$, что меньше, чем в CH_4 ($109,5^\circ$), где все орбитали связывающие, и меньше, чем в NH_3 ($107,5^\circ$), в которой имеется лишь одна несвязывающая орбиталь.

Несвязывающие q -орбитали молекулы H_2O могут присоединять один или два катиона H^+ по донорно-акцепторному механизму. При присоединении одного катиона образуется катион гидроксония H_3O^+ пирамидального строения (подобное строение имеет молекула аммиака), а при присоединении двух H^+ -ионов – катионы H_4O^{2+} тетраэдрического строения (подобное строение имеет молекула метана).

Метод ОЭПВО позволяет ответить на многие вопросы по закономерностям геометрического строения молекул.

Пример 9. Объясните, почему валентный угол в соединениях элементов пятой группы с водородом уменьшается: $NH_3 - 107,5^\circ$, $PH_3 - 93,3^\circ$, $AsH_3 - 91,8^\circ$, $SbH_3 - 91,3^\circ$?

Решение. Во всех данных молекулах у центральных атомов происходит sp^3 -гибридизация, но из-за наличия одной несвязывающей орбитали валентный угол меньше тетраэдрического. Уменьшение валентного угла в каждой следующей молекуле по сравнению с предыдущей объясняется тем, что при удалении атомных орбиталей от ядра (с ростом главного квантового числа) они становятся более диффузными (расплывчатыми), и влияние несвязывающей орбитали на связывающие сказывается сильнее.

Пример 10. Объясните, почему молекула тетрафторида ксенона XeF_4 имеет квадратное строение в отличие от многих других молекул типа AB_4 , имеющих тетраэдрическое строение.

Решение. Атом ксенона в нормальном состоянии ($5s^2 5p^6$) не имеет неспаренных электронов и не способен к образованию химических связей. Но на его внешнем энергетическом уровне имеются свободные d -орбитали, на которые могут переходить электроны при возбуждении атома. Ксенон присоединяет четыре атома фтора, следовательно, в возбужденном состоянии он имеет четыре неспаренных электрона (рис. 31).

Рис. 31. Схема перехода атома ксенона в возбуждённое состояние

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Все шесть валентных орбиталей, заселенных 8-ю электронами, вступают в sp^3d^2 -гибридизацию. Гибридные орбитали направлены к вершинам октаэдра. При этом две несвязывающие орбитали устанавливаются на максимальном удалении одна от другой, т.е. вверх и вниз от плоскости квадрата, а четыре связывающие орбитали, присоединяя атомы фтора по обменному механизму, образуют молекулу квадратного строения (рис. 32).

Рис. 32. Схема молекулы XeF_4

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

6. Достоинства и недостатки метода валентных связей

Метод валентных связей нагляден, хорошо объясняет насыщенность и направленность химических связей, раскрывает физический смысл валентности элементов, но методу ВС присущи некоторые принципиальные недостатки.

Во-первых, он не допускает присутствия в молекулах неспаренных электронов, но кислород, оксиды азота NO и NO_2 , а также многие другие вещества парамагнитны, т.е. содержат неспаренные электроны.

Во-вторых, он не объясняет существования частиц – молекулярных катионов, в которых химическая связь осуществляется не парой, а одним электроном (H_2^+ , Na_2^+ , He_2^+ и др.), причем, в некоторых из них, например в молекулярном катионе F_2^+ , энергия связи больше (318,4 кДж/моль), чем в молекуле F_2 (159 кДж/моль).

В-третьих, при отрыве электрона от многоатомных молекул все связи в образующихся молекулярных катионах остаются одинаковыми по длине и энергии. Например, в ионе CH_4^+ все четыре связи C-H равноценны, хотя, казалось бы, электрон должен был оторваться только от одной из них. Создается впечатление, что от каждой из четырех связей C-H электрон отрывается «частями», равномерно от каждой связи, во что поверить невозможно. Для объяснения этих и других фактов параллельно с методом ВС разработан и применяется метод молекулярных орбиталей (метод МО). Он будет рассмотрен на следующей лекции.

Внимание! Поскольку по этой теме читается две лекции, то тест для самоконтроля и задания для самостоятельной работы приведены в пятой лекции

Лекция 5

Тема 5. Химическая связь и строение вещества (окончание)

Во второй лекции по теме «Химическая связь» рассматривается следующий материал.

7. Метод молекулярных орбиталей
 - 7.1. Основные положения метода
 - 7.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали
 - 7.3. Порядок связи в методе МО
 - 7.4. Обозначение молекулярных орбиталей
 - 7.5. Молекулы и молекулярные ионы элементов первого периода.
 - 7.6. Молекулы и молекулярные ионы элементов второго периода
8. Ковалентная полярная связь
 - 8.1. Дипольный момент
 - 8.2. Эффективный заряд
9. Ионная связь
10. Металлическая связь
11. Водородная связь
12. Межмолекулярное взаимодействие
13. Агрегатные состояния вещества
 - 13.1. Химическая связь в кристаллах
 - 13.2. Дефекты в кристаллах
 - 13.3. Аморфное состояние

Нумерация элементов содержания, рисунков, таблиц и примеров является продолжением нумерации предыдущей лекции, поскольку тема одна и та же.

7. Метод молекулярных орбиталей

7.1. Основные положения метода

По методу молекулярных орбиталей (метод МО) существование молекул объясняется *образованием* (при сближении атомов) *молекулярных орбиталей*. Молекулярные орбитали образуются в результате перестройки атомных орбиталей. Но молекулярные орбитали, в отличие от атомных, охватывают не одно атомное ядро, а ядра всех атомов молекулы, т.е. они **делокализованные** и **многоцентровые**. Например, в молекулах аммиака они четырехцентровые, серной кислоты – семицентровые и т.д. И только в самых простых молекулах (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 и т.п.) – двухцентровые.

Состояние электронов в молекулах, как и в атомах, соответствует принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда. Но молекулярные орбитали обозначаются иначе, чем атомные: если атомные орбитали обозначаются буквами латинского алфавита (s, p, d, f), то молекулярные – соответствующими буквами греческого алфавита (σ , π , δ , ϕ).

В молекулах, состоящих из элементов первого и второго периодов, образуются только σ - и π -МО. Молекулярные орбитали первого типа (σ) образуются из атомных орбиталей, перекрывающихся по линии связи ($s - s$, $s - p_z$, $p_z - p_z$), а молекулярные орбитали второго типа (π) – при перекрывании АО по линии, перпендикулярной линии связи, т.е. $p_x - p_x$ и $p_y - p_y$ (в методе молекулярных орбиталей основной осью пространства считается ось z).

7.2. Связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали

Характеристики МО рассчитываются путем сложения и вычитания волновых функций атомных орбиталей. Этот математический прием, разработанный Р. Малликенем, называется **линейной комбинацией атомных орбиталей** (ЛКАО). В результате из двух атомных орбиталей, принадлежащих разным атомам, образуются две молекулярные: одна с более низкой энергией – **связывающая** и другая с более высокой – **разрыхляющая**. Этот процесс наглядно иллюстрирует энергетическая диаграмма **на рис. 33**, которая показывает соотношение между энергиями исходных атомных орбиталей (АО) и образующихся молекулярных орбиталей (МО).

*Рис. 33. Энергетическая диаграмма
образования молекулярных орбиталей (МО) из атомных (АО)*

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Диаграмма на рис. 33 разделена ординатами E (энергия орбиталей) на три части. По краям располагаются АО, которые обозначены, как принято в квантовой механике, квадратиками. В средней части диаграммы кружочками изображены молекулярные орбитали. Число молекулярных орбиталей всегда равно числу исходных АО, поэтому образуются две МО, одна из которых – связывающая (MO^{cb}), а другая – разрыхляющая (MO^*).

Энергия связывающей МО меньше энергии исходных АО, следовательно, формирование связывающих МО энергетически выгодно и приводит к образованию химической связи. Энергия разрыхляющих МО, наоборот, больше энергии исходных АО, поэтому разрыхляющие молекулярные орбитали не способствуют образованию связи. Окончательный вывод о том, образуется или не образуется связь и почему одна химическая связь прочнее другой, вытекает из соотношения числа электронов на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях: химическая связь возникает при избытке связывающих электронов над разрыхляющими.

7.3. Порядок связи в методе МО

В методе молекулярных орбиталей важной характеристикой химической связи является её **порядок**. Порядок химической связи равен половине разности числа связывающих и разрыхляющих электронов. Порядок связи может быть равен 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3. Чем больше порядок химической связи, тем она прочнее. Если порядок связи равен нулю, связь не образуется.

Примечание. Порядок связи в некоторых учебниках и учебных пособиях называется, как в методе ВС, кратностью химической связи.

7.4. Обозначение молекулярных орбиталей

В молекулах и ионах, образованных элементами первого и второго периодов, имеются лишь σ - и π -молекулярные орбитали. Отсутствие надстрочного индекса означает, что орбиталь – связывающая, а разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой в надстрочном индексе. Подстрочными индексами указывают, из каких атомных орбиталей образовалась данная МО. Чаще всего используются следующие символические обозначения МО:

σ_{1s} , σ_{2s} – связывающая МО, образованная из $1s$ - или $2s$ -АО;

σ_{1s}^* , σ_{2s}^* – то же, но орбиталь разрыхляющая;

σ_{2pz} и σ_{2pz}^* – связывающая и разрыхляющая МО, образованная из $2p_z$ -АО;

π_{2px} и π_{2px}^* – связывающая и разрыхляющая МО, образованная из $2p_x$ -АО, и т.д.

7.5. Молекулы и молекулярные ионы элементов первого периода.

В первом периоде находятся два элемента – водород и гелий, которые гипотетически могут образовать молекулы H_2 и He_2 и молекулярные ионы H_2^+ и He_2^+ .

Энергетической диаграммой молекулы H_2 является диаграмма, приведенная на рис. 33, но её необходимо заполнить электронами. На атомных орбиталях должны находиться по одному неспаренному электрону ($1s^1$), а в молекуле оба электрона занимают связывающую МО в спаренном состоянии. В молекулярном катионе H_2^+ на связывающей МО находится один электрон. Энергетические диаграммы молекулы водорода и катиона H_2^+ приведены на рис 34.

*Рис. 34. Энергетические диаграммы
молекулы водорода H_2 и молекулярного катиона H_2^+*
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Из диаграммы следует, что в молекуле H_2 электроны спарены, поэтому водород – диамагнетик. Порядок связи равен единице (разность между числом связывающих и разрыхляющих электронов равна двум, а полуразность – единице), поэтому молекула образуется.

В молекулярном катионе H_2^+ кратность связи равна 0,5, следовательно связь образуется, но менее прочная (259 кДж/моль), чем в молекуле H_2 (436 кДж/моль). Неспаренный электрон в катионе H_2^+ является причиной его парамагнетизма. Напомним, что по методу ВС существование катиона H_2^+ объяснить невозможно.

Энергетические диаграммы гипотетической молекулы He_2 и молекулярного катиона He_2^+ приведены на **рис. 35**.

Рис. 35. Энергетические диаграммы He_2 и He_2^+
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Из этих диаграмм следует, что молекула He_2 не образуется, т.к. кратность связи в ней равна нулю, но молекулярный катион образоваться может, так как кратность связи в нем равна 0,5. Действительно, такие катионы получены с энергией связи более 300 кДж/моль (по разным источникам от 302 до 322 кДж/моль).

7.6. Молекулы и молекулярные ионы элементов второго периода

При образовании двухатомных молекул и ионов из элементов второго периода в них образуется до десяти молекулярных орбиталей. Установлено (при изучении молекулярных спектров), что молекулярные орбитали в двухатомных молекулах, образованных литием, бериллием, бором, углеродом и азотом, располагаются по возрастанию энергии в такой ряд:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

Но в молекулах и ионах, содержащих атомы кислорода, фтора и неона, энергетическая последовательность орбиталей несколько иная (орбиталь σ_{2pz} на энергетической диаграмме находится ниже орбиталей π_{2px} и π_{2py}):

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

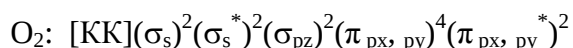
Первоначально метод МО разрабатывался для объяснения химической связи в молекулах O_2 и парамагнетизма кислорода. Энергетические диаграммы молекулы O_2 и катиона O_2^+ приведены на **рис. 36**. Диаграммы сокращены за счет молекулярных орбиталей, не оказывающих влияние на характеристики связей: это молекулярные орбитали, образованные 1s-АО.

Рис. 36. Энергетические диаграммы молекулы O₂ и катиона O₂⁺
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Из энергетической диаграммы молекулы O₂ следует, что парамагнетизм кислорода вызван наличием двух неспаренных электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях π_{px}^* и π_{py}^* . Объяснение магнитных свойств кислорода было первым большим достижением метода молекулярных орбиталей.

Порядок связи в молекуле кислорода равен 2,0, а в молекулярном катионе O₂⁺ он возрастает до 2,5 (поскольку удалён электрон с разрыхляющей орбитали), поэтому катион O₂⁺ более прочен ($E_{св} = 624$ кДж/моль), чем молекула O₂ ($E_{св} = 498$ кДж/моль). Соединения этого катиона (диоксигенила) получены, например O₂[PtF₆] – гексафтороплатинат (IV) диоксигенила.

В методе молекулярных орбиталей электронное строение молекулы показывают формулой (подобной электронной формуле атома), в которой записываются её молекулярные орбитали в порядке увеличения энергии и указывается число электронов на каждой из них. При этом молекулярные орбитали, не влияющие на свойства связи, для краткости заменяются двумя буквами К. Для молекулы кислорода электронная формула такова:



Из других молекул, образованных элементами второго периода, наиболее распространены молекулы азота, фтора, оксида углерода (II) и оксида азота (II), они встречаются в экзаменационных билетах и на рубежном контроле. Необходимо самостоятельно построить (или найти в учебниках) их энергетические диаграммы, определить порядок связи и магнитные свойства, а также определить, как изменяется энергия связи при отрыве электрона от молекулы.

8. Ковалентная полярная связь

Ковалентная полярная связь отличается от неполярной распределением электронной плотности в пространстве между связанными атомами.

Если связаны атомы одного и того же химического элемента, то их общая электронная плотность распределяется симметрично относительно ядер атомов. В этом случае полюс (или «центр тяжести») отрицательных зарядов электронов совпадает с полюсом («центром тяжести») положительных зарядов ядер атомов. Такая химическая связь называется **неполярной**. Примерами неполярной связи являются связи в двухатомных молекулах N₂, O₂, F₂ и т.д.

Если связь образована атомами различных химических элементов, то связывающее электронное облако смещается к атому элемента с большей электроотрицательностью. В этом случае симметрия распределения зарядов нарушается, и полюс отрицательных зарядов не совпадает с положительным полюсом. Такая связь называется **полярной**, её примерами являются связи в молекулах HF, HCl, HBr, HI, NO, CO и т. д. На **рис. 37** приведены схемы неполярной связи в молекуле N₂ и полярной в молекуле HCl.

Рис. 37. Схема неполярной (а) и полярной (б) химической связи
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Количественной характеристикой полярности химической связи являются дипольный момент и эффективный заряд.

8.1. Дипольный момент

Полярная химическая связь, благодаря своей двухполюсности, является диполем (в физике диполем называется совокупность двух точечных электрических зарядов, равных по величине и противоположных по знаку, находящихся на некотором расстоянии друг от друга). **Дипольный момент** (электрический момент диполя), обозначаемый греческой буквой μ («мю»), равен произведению заряда электрона на расстояние между центрами зарядов, которое называется длиной диполя d :

$$\mu = e \cdot d$$

Заряд электрона равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а длина диполя соизмерима с размерами атомов (около 10^{-10} м), поэтому дипольные моменты имеют значения от 10^{-30} до 10^{-29} Кл·м. Единицей измерения дипольных моментов является **дебай (D)**. Эта единица названа в честь голландского физика П. Дебая, известного своими работами в области физики. Один дебай равен $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Дипольный момент является векторной величиной, т.е. необходимо учитывать не только его значение, но и направленность. Дипольный момент направлен от положительного конца диполя к отрицательному, т.е. в направлении смещения полюса («центра тяжести») электронов.

Дипольные моменты молекул определяются экспериментально. Дипольные моменты некоторых двухатомных молекул равны: HF (1,91 D), HCl (1,04 D), HBr (0,79 D), HI (0,38 D); видно, что дипольный момент двухатомной молекулы тем больше, чем больше разность электроотрицательностей элементов, входящих в состав молекулы.

Многоатомные молекулы могут быть неполярными при симметричном распределении зарядов (CO_2 , CH_4 и т.д.) или полярными – при ассиметричном распределении зарядов. При этом дипольные моменты полярных молекул меньше арифметической суммы дипольных моментов её связей. Например, дипольный момент химической связи O–H равен 1,58 D, а дипольный момент молекулы H_2O – 1,84 D. Это объясняется тем, что дипольный момент молекулы представляет собой результат сложения не арифметических, а векторных величин.

Ценность экспериментальных данных о дипольных моментах состоит в том, что по дипольному моменту молекулы можно судить о её геометрическом строении и о направлении смещения электронных облаков в отдельных связях.

На **рис. 38** приведены схемы возможного строения молекулы AB_2 , на которых векторы дипольных моментов отдельных связей A–B показаны стрелками, направленными от A к B.

Рис. 38. Дипольные моменты молекул типа AB_2 линейного (а) и углового (б) строения.
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

При линейном строении равные по величине дипольные моменты связей А–В противоположны по направлению, следовательно, дипольный момент молекулы равен нулю и молекула неполярна (например, BeF_2 , CaH_2 , CO_2 и т.п.). В случае углового строения векторная сумма дипольных моментов двух связей А–В отличается от нуля, поэтому такая молекула обладает дипольным моментом и является полярной (H_2O , SO_2 и т.д.).

8.2. Эффективный заряд

Смещение электронной плотности в ковалентно-полярных связях к атому более электроотрицательного элемента приводит к тому, что этот атом приобретает избыточный отрицательный заряд, а его партнер по связи – избыточный положительный. Эти заряды называются **эффективными зарядами** атомов в соединениях. Их обозначают символом δ и выражают в долях от заряда электрона. Эффективные заряды определяются экспериментально. В табл. 1 приведены эффективные заряды атомов в некоторых соединениях.

Т а б л и ц а 1

Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях.

Соединение	Атом	δ	Соединение	Атом	δ	Соединение	Атом	δ
HF	F	–0,45	MgCl ₂	Mg	+1,50	K ₂ S	K	+0,81
HCl	Cl	–0,17	MgBr ₂	Mg	+1,38	Al ₂ S ₃	Al	+1,26
HBr	Br	–0,12	MgO	Mg	+1,01	CrCl ₂	Cr	+1,9
HI	I	0,05	Al ₂ O ₃	Al	+1,77	CrCl ₃	Cr	+1,3
NaCl	Na	+0,87	SiO ₂	Si	+1,97	K ₂ CrO ₄	Cr	+0,2
NaBr	Na	+0,83	H ₂ S	S	–0,2	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+0,1
NaI	Na	+0,75	Na ₂ S	Na	+0,75	KMnO ₄	Mn	+0,4

По значениям эффективного заряда δ атомов в различных соединениях можно сделать следующие выводы.

1. Для двухатомных соединений эффективные заряды атомов являются мерой поляризации ковалентной связи. Например, в ряду галогеноводородов HI – HBr – HCl – HF отрицательный эффективный заряд на атоме галогена увеличивается, что соответствует увеличению полярности химической связи.

2. Эффективный заряд одного и того же атома в различных соединениях уменьшается с увеличением степени его окисления. Например, в ряду CrCl₂ – CrCl₃ – K₂CrO₄ степень окисления хрома увеличивается, а эффективный заряд его атома уменьшается. Это означает, что при увеличении стехиометрической валентности элемента увеличивается доля ковалентности в его связи с партнером.

3. Не существует соединений, в которых эффективные заряды были бы больше, чем +2; атомов с более высоким эффективным зарядом в веществах не бывает.

Возникает вопрос: как соотносятся между собой степень окисления элемента в соединении и эффективный заряд его атома?

Степень окисления (с.о.) равна числу электронов, смещенных от атома менее электроотрицательного элемента (положительная с.о.) к более электроотрицательному (отрицательная с.о.); при этом полнота смещения электронного облака не учитывается. Можно сказать иначе: *степень окисления элемента – это тот заряд, который приобрел бы его атом при полном перераспределении электронов*. Таким образом, степень окисления – это условный показатель, тогда как эффективные заряды характеризуют действительное распределение электронной плотности между атомами в соединениях. Из табл. 1 видно, что эффективный заряд всегда ниже степени окисления, причём, в некоторых соединениях разница между ними огромна

Полярность молекул оказывает влияние на физические и химические свойства вещества. Полярные молекулы ориентируются по отношению друг к другу разноименно заряженными концами, между ними возникает межмолекулярное диполь–дипольное взаимодействие (притяжение), поэтому вещества имеют более высокие температуры плавления и кипения.

При растворении вещества, состоящего из полярных молекул, в жидкости, образованной полярными молекулами, между ними также возникает межмолекулярное взаимодействие, которое приводит к распаду растворяющегося вещества на ионы. Поэтому жидкости, состоящие из полярных молекул, являются **ионизирующими растворителями**, т.е. они способствуют электролитической диссоциации растворенных в них веществ. Ионизирующим растворителем является вода. Например, хлороводород растворяется в воде и в бензоле, но в воде происходит диссоциация молекул на ионы ($\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), а в бензоле диссоциация на ионы не наблюдается.

9. Ионная связь

Теория ионной связи была разработана В. Косселем (1916). Он считал, что ионная связь образуется между металлами и неметаллами вследствие того, что при химическом взаимодействии разнородные атомы стремятся приобрести конфигурацию внешней оболочки атомов благородных газов. Это достигается отдачей (металлы) и присоединением (неметаллы) электронов нейтральными атомами химических элементов. Атомы, отдающие свои электроны, превращаются в катионы, а атомы, присоединяющие электроны, превращаются в анионы. Химическая связь осуществляется в результате электростатического притяжения образовавшихся разноименных ионов. В этом заключается сущность теории ионной связи, разработанной Косселем.

Но экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что при взаимодействии даже типичных металлов (калий, натрий, цезий) с типичными неметаллами (кислород, фтор, хлор) полной отдачи электронов металлами и полного присоединения их неметаллами не происходит. Прежде всего об этом свидетельствуют данные по эффективным зарядам (табл. 1): во всех соединениях эффективные заряды меньше максимально возможных, которые наблюдались бы при полном переходе электронов от атомов металла к атомам неметалла.

Таким образом, идеально ионной связи и идеально ионных соединений не существует. Химическая связь между атомами различных элементов – это ковалентная связь с некоторой степенью ионности. Если эффективный заряд атома в ковалентно-полярной связи выразить в процентах от заряда электрона, то полученное число можно рассматривать в качестве количественного показателя **степени ионности связи**. Так, степень ионности связи H-F равна 45 %, Na-Cl – 17 % и т.д. Степень ионности связи увеличивается при увеличении разности электроотрицательностей элементов, образующих эту связь. Эту зависимость иллюстрируют данные табл. 2 и график на [рис. 39](#).

Т а б л и ц а 2

Соотношение между разностью электроотрицательностей ($\Delta\text{ЭО}$) и степенью ионности (СИ) связи

$\Delta\text{ЭО}$	$\text{СИ, \%}$	$\Delta\text{ЭО}$	$\text{СИ, \%}$	$\Delta\text{ЭО}$	$\text{СИ, \%}$
0	0	1,2	30	2,4	76
0,2	1	1,4	39	2,6	82
0,4	4	1,6	47	2,8	86
0,6	9	1,8	55	3,0	89
0,8	15	2,0	63	3,2	92
1,0	22	2,2	70		

При степени ионности ковалентно-полярной связи более 50 % (из [рис. 39](#) видно, что ей соответствует разность электроотрицательностей элементов 1,7) эта связь условно считается ионной, а атомы, образующие эту связь, рассматриваются как ионы с целочисленными зарядами. Таким образом, граница между ковалентно-полярной и ионной связью условна.

Рис. 39. Зависимость степени ионности связи (СИ) от разности электроотрицательностей элементов ($\Delta\chi$), атомы которых образуют химическую связь.

(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Возникает вопрос: существует ли «чистая» (100%-я) ионная связь? Экстраполируя прямую на **рис. 39** до 100%-й степени ионности, находим, что в этом случае разность электроотрицательностей должна быть равна 3,5. Но такой разности электроотрицательностей быть не может, следовательно, «чистой» ионной связи не бывает. Наиболее ионные связи щелочных металлов с фтором (NaF, KF) характеризуются степенью ионности около 90%.

Пример 11. В оксидах магния (MgO) и азота (II) NO определите направление дипольного момента химических связей и степень их ионности. Определить тип химической связи.

Решение. 1) Электроотрицательность магния 1,2, азота 3,0, кислорода 3,5, следовательно, в обоих соединениях дипольный момент направлен в сторону атома кислорода: $\text{Mg} \rightarrow \text{O}$; $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

2) В оксиде магния разность электроотрицательностей магния и кислорода равна 2,3, чему соответствует степень ионности 73 % (**рис. 39**). В оксиде азота при разности электроотрицательностей 0,5 степень ионности равна примерно 6 %. В первом соединении связь ионная, во втором – ковалентно-полярная.

Несмотря на то, что граница между ковалентной и ионной связью условна, ионная связь и ионные соединения имеют свои особенности. В ионном соединении каждый ион притягивает к себе независимо от направления неограниченное число противоположно заряженных ионов. Лишь взаимное отталкивание противоионов ограничивает их число в окружении каждого иона, поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, ненасыщаема и не направлена в пространстве.

Число ближайших соседних ионов, находящихся в окружении данного иона, называется **координационным числом** иона. Оно не зависит от его заряда и химической природы, а зависит от отношения радиусов взаимодействующих ионов. Если это отношение находится в пределах 0,41–0,73, то имеет место октаэдрическая координация ионов с координационным числом 6, а при отношении 0,73–1,37 – кубическая с координационным числом 8. Примером первой является NaCl, а примером второй – CsCl.

Ионные соединения состоят из огромного числа ионов, связанных в одно целое силами электростатического притяжения, т.е. в них нет отдельных молекул. Формулы ионных соединений – это их формульные единицы.

Ионные соединения при обычных условиях – твердые и прочные, но хрупкие вещества. При плавлении и растворении в воде они распадаются на ионы (электролитическая диссоциация) и проводят электрический ток, т.е. являются электролитами.

Следует отметить, что у многих ионных соединений имеются ковалентно-полярные связи. Например, в солях кислородосодержащих кислот связь между катионами металла и анионом кислотного остатка – ионная, а внутри аниона – ковалентная. Поэтому при растворении кислотные остатки на более мелкие частицы не диссоциируют.

10. Металлическая связь

Металлы отличаются от ковалентных и ионных соединений: 1) большими координационными числами их кристаллических решеток (от 8 до 12); 2) высокой электро- и теплопроводностью; 3) отрицательным температурным коэффициентом электропроводности (с повышением температуры их теплопроводность уменьшается); 4) пластичностью. Эти особенности свидетельствуют о том, что химическая связь в металлах – это особый вид связи. Она называется **металлической** связью.

Большие значения координационного числа кристаллических решеток означают, что в металлах каждый атом имеет от 8 до 12 связанных с ним соседних атомов. Валентных электронов в атомах недостаточно для образования двухэлектронных связей, поэтому химическая связь в металлах делокализованная. Высокая электропроводность в металлах свидетельствует о том, что в металлах имеются носители тока – свободные электроны.

Для описания химической связи в металлах лучше всего подходит метод молекулярных орбиталей. Метод МО в применении к кристаллическим веществам (их можно считать макромолекулами с огромным числом атомов) называется **зонной теорией кристаллов**.

Когда соединяются два атома и в формировании молекулярных орбиталей участвуют по одной АО от каждого атома, то образуются две МО – связывающая и разрыхляющая (рис. 33). Когда соединяются три таких же атома, то возникают три делокализованные молекулярные орбитали с тремя различными энергиями. При объединении n атомов в кристалле (макромолекуле) возникают n молекулярных орбиталей или, как принято говорить, **энергетических состояний** (рис. 40). Таким образом, с ростом числа соединяющихся атомов число энергетических состояний возрастает, но разница энергий между ними уменьшается.

*Рис. 40. Энергетическое состояние электронов в металлах (а), изоляторах (б) и полупроводниках (в)
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)*

В металлах энергия n -состояний настолько мало отличается, что образуется непрерывная энергетическая зона (рис. 40, а), в которой только нижняя часть заполнена электронами, а верхняя часть свободна (на все орбитали электронов не хватает). Заполненная часть молекулярных орбиталей называется **валентной зоной**, свободная – **зоной проводимости**. При незначительном внешнем напряжении электроны распариваются и переходят на незанятые уровни энергии в зоне проводимости. В этом случае электроны ведут себя как свободные, т.е. могут непрерывно и легко менять свою энергию, обеспечивая электро- и теплопроводность металлов.

В изоляторах (рис. 40, б), заполненная электронами валентная зона отделена от зоны проводимости, не имеющей электронов, **запрещенной зоной**, в которой нет молекулярных орбиталей. Разрыв в энергии между валентной зоной и зоной проводимости составляет в изоляторах более 4 эВ/атом, или более 400 кДж/ моль. Электроны из валентной зоны не могут перейти в зону проводимости, поэтому вещество не проводит тока. Изоляторами являются многие соединения, главным образом соли.

В полупроводниках (рис. 40, в), запрещенная зона тоже имеется, но она относительно невелика (0,1–4,0 эВ), поэтому при облучении или при нагревании электроны могут переходить из валентной зоны в зону проводимости – вещество становится электропроводным. К полупро-

водникам относятся (в скобках указана величина запрещенной зоны в электроновольтах) кремний (1,21), германий (0,75) и др.

В начале 20 в. на совокупность свободных электронов в металлах была распространена кинетическая теория газов (П. Друде, Х. Лоренц). По аналогии с молекулами газов, совершающими хаотическое движение, делокализованные подвижные электроны стали рассматривать как **электронный газ** в металлах. Теория электронного газа хорошо объясняет закон Ома и связь между электропроводностью и теплопроводностью металлов. Но эта теория не в состоянии объяснить отрицательный температурный коэффициент электропроводности металлов. Согласно этой теории, при повышении температуры кинетическая энергия и скорость движения электронов, а вместе с ними электропроводность металла должны увеличиваться, но в действительности с ростом температуры электропроводность металлов уменьшается, что является еще одной характерной особенностью металлов.

Для объяснения отрицательного температурного коэффициента электропроводности металлов были привлечены квантовые представления. Согласно квантовой теории, энергия электронов в металлах даже при $T = 0$ К на два порядка выше, чем энергия, рассчитанная по теории электронного газа для комнатной температуры. Поэтому повышение температуры практически не влияет на энергию и скорость электронов. Но с ростом температуры увеличивается амплитуда колебания катионов металлов в узлах кристаллической решетки. Из-за этого длина свободного пробега электронов уменьшается, т.е. уменьшается их подвижность. Таким образом, падение электропроводности металлов с ростом температуры (металлический ход проводимости) обусловлено уменьшением подвижности при практически неизменной концентрации и энергии электронов проводимости.

11. Водородная связь

Свойства веществ зависят не только от внутреннего строения молекул, но и от взаимодействия между ними. Одним из таких взаимодействий является межмолекулярная водородная связь. Когда водород соединен с сильно электроотрицательным элементом, он может образовать еще одну связь с другой молекулой. Эта связь, менее прочная, чем обычная валентная связь, называется **водородной связью**.

Водородная связь обусловлена тем, что в соединениях водорода с наиболее электроотрицательными элементами электронная плотность сильно смещается от атома водорода к соседнему атому; атом водорода «с внешней стороны» почти лишается электронного облака и может внедряться в электронную оболочку другой молекулы.

Водородная связь возникает между молекулами, в которых атом водорода соединен с атомами фтора, кислорода и азота. В органической химии встречаются соединения с внутримолекулярной водородной связью. Примеры водородной связи приведены на **рис. 41**. Водородная связь на рисунке изображена точками, так как она менее прочна и не затрагивает уже существующие внутримолекулярные ковалентные связи.

Рис. 41. Водородная связь между молекулами HF (1), H₂O (2), муравьиной кислоты (3), аммиака и воды в гидрате аммиака (4) и внутри молекул салицилового альдегида (5)
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Энергия водородной связи находится в интервале 8–40 кДж/моль в зависимости от электроотрицательности элементов. Следовательно, водородная связь в 10–20 раз слабее ковалентной и ионной связи. Длина водородной связи (0,23–0,35 нм) больше длины ковалентной связи и зависит от ее энергии.

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Например, жидкий фтороводород состоит из циклических структур $(\text{HF})_6$, напоминающих по своему строению бензольное кольцо (рис. 42), а в газообразном состоянии в нем содержатся цепочные агрегаты $(\text{HF})_n$, где $n = 2\text{--}6$.

Рис. 42. Фрагмент структуры жидкого фтороводорода
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Из-за наличия водородных связей фтороводородная кислота является слабой (аналогичные кислоты HCl , HBr и HI – сильные). Она образует кислые соли типа NaHF_2 , в которых имеется ион HF_2^- с особенно прочной водородной связью, энергия которой равна 113 кДж/моль.

Лед имеет ажурную тетраэдрическую структуру (рис. 43), состоящую из молекул воды, связанных водородными связями. Из-за наличия пустот в этой структуре лед имеет меньшую, по сравнению с водой, плотность. По этой причине водоёмы замерзают зимой не со дна, а с поверхности, что сохраняет жизнь обитателям водоёмов. При таянии льда водородные связи частично разрушаются, молекулы воды сближаются и её плотность увеличивается.

Рис. 43. Структура льда
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Наиболее удобным «индикатором» водородной связи является температура кипения, т.к. ее легко измерить. Температура кипения зависит от молекулярной массы вещества и энергии связи между его молекулами. В ряду однотипных соединений, образованных элементами одной и той же подгруппы периодической системы, температура кипения веществ с увеличением молекулярной массы возрастает. Так, в ряду HCl – HBr – HI температура кипения равна $-84,9$, $-66,8$ и $-39,4$ °С соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду H_2S – H_2Se – H_2Te . Но фтороводород и вода кипят при аномально высоких температурах (рис. 44).

Рис. 44. Зависимость температуры кипения галогеноводородов (1) и халькогеноводородов (2) от их молекулярной массы
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Пример 12. Растворение каких веществ из числа NH_3 , HF , H_3PO_4 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (сахар), CO_2 , NaCl сопровождается образованием водородной связи между молекулами воды и растворяющегося вещества?

Решение. Атомы водорода соединены с атомами фтора, кислорода и азота в молекулах аммиака, фтороводорода, ортофосфорной кислоты и сахара, поэтому их растворении в воде сопровождается образованием водородных связей с молекулами H_2O . Этим объясняется хорошая растворимость этих веществ. При растворении углекислого газа и хлорида натрия водородных связей с водой не возникает.

12. Межмолекулярное взаимодействие

Существует межмолекулярное взаимодействие, которое называется **силами Ван-дер-Ваальса** в честь ученого, который предложил уравнение состояния газа, учитывающее это взаимодействие. Оно ненаправлено и ненасыщаемо и характеризуется небольшой энергией. Тем не менее, его необходимо учитывать, т.к. во многих физико-химических процессах (растворение, адсорбция, конденсация и др.) проявляется действие именно этих сил.

На очень близких расстояниях молекулы отталкиваются, но на расстояниях более 0,3 нм, когда электронные оболочки молекул не соприкасаются, проявляется только действие сил притяжения. Именно взаимное притяжение молекул называется межмолекулярным взаимодействием (силами Ван-дер-Ваальса). Механизм этого взаимодействия зависит от строения взаимодействующих молекул.

Ориентационный эффект. Если молекулы полярны (H_2O , HCl , NH_3 и т.д.), то при их сближении диполи ориентируются по отношению друг к другу противоположно заряженными полюсами, вследствие чего наблюдается их взаимное притяжение. Такой вид взаимодействия называется ориентационным взаимодействием или ориентационным эффектом; его механизм схематически показан на **рис. 45 а**.

Индукционный эффект. При сближении полярной молекулы с неполярной первая молекула своим электростатическим полем поляризует вторую. У второй молекулы появляется индуцированный (наведенный) диполь; в результате происходит притяжение молекул друг к другу. Это взаимодействие называется индукционным взаимодействием или индукционным эффектом; его механизм показан на **рис. 45, б**. Индукционное взаимодействие наблюдается также и у веществ с полярными молекулами (как дополнительное к ориентационному), но при этом оно заметно слабее ориентационного.

Дисперсионный эффект. У всех молекул, в т.ч. неполярных (H_2 , N_2 , O_2 и т.д.) и даже одноатомных (благородные газы) наблюдается появление мгновенных диполей, обусловленное колебанием ядер и движением электронов. При сближении молекул возникновение мгновенных диполей становится согласованным таким образом, что ближайшие друг к другу части молекул оказываются заряженными электричеством противоположного знака, что приводит к их притяжению. Это явление называется дисперсионным взаимодействием или дисперсионным эффектом, т.к. колебание электрических зарядов вызывает дисперсию света – различное преломление лучей света, имеющих различную длину волны. Дисперсионный эффект является единственным видом межмолекулярного взаимодействия между неполярными молекулами и дополнительным – при ориентационном и индукционном взаимодействиях. Схема дисперсионного взаимодействия приведена на **рис. 45, в**.

Рис. 47. Схема ориентационного (а), индукционного (б) и дисперсионного (в) взаимодействия
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Как отмечено выше, ориентационное взаимодействие сопровождается индукционным и дисперсионным, а индукционное – дисперсионным. Как видно из табл. 3, у некоторых полярных веществ (HCl, HBr, HI) дисперсионное взаимодействие вносит основной вклад в общую энергию межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 3. Энергия межмолекулярного взаимодействия и температура плавления некоторых веществ

Вещество	Дипольный момент (μ), Кл·м	Поляризуемость (α)	Энергия различных видов межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль			Суммарная энергия, кДж/моль	$T_{пл}$, К
			$E_{ор}$	$E_{инд}$	$E_{дисп}$		
H ₂	0	0,20	0	0	0,17	0,17	20,2
Ar	0	1,63	0	0	8,48	8,48	76
He	0	4,00	0	0	18,4	18,4	167
HCl	$3,4 \cdot 10^{-29}$	2,63	3,34	1,003	16,72	21,05	188
HBr	$2,57 \cdot 10^{-29}$	3,58	1,09	0,71	28,42	30,22	206
HI	$1,25 \cdot 10^{-29}$	5,4	0,58	0,295	60,47	61,36	238
NH ₃	$4,95 \cdot 10^{-29}$	2,21	13,38	1,55	14,72	29,55	239,6
H ₂ O	$6,07 \cdot 10^{-29}$	1,48	36,32	1,92	8,98	47,22	373

Пример 13. Какие виды взаимодействия возможны между молекулами водорода и кислорода, водорода и воды, H₂O и NH₃, HCl и HCl?

Решение. Между неполярными молекулами H₂ и O₂ возможно только дисперсионное взаимодействие; неполярными молекулами водорода и полярными молекулами H₂O – индукционное и дисперсионное взаимодействие; между молекулами хлороводорода – все три вида взаимодействия; между молекулами H₂O и NH₃ – водородная связь и все три вида межмолекулярного взаимодействия.

13. Агрегатные состояния вещества

Вещество может находиться в твёрдом, жидком или газообразном состояниях. Эти состояния одного и того же вещества называются **агрегатными состояниями**. Существование вещества в том или ином агрегатном состоянии обусловлено взаимодействием между его частицами – молекулами, атомами, ионами.

При низкой температуре вещества находятся в **твёрдом** состоянии. В этом состоянии частицы вещества (атомы, молекулы, ионы) закономерно расположены в кристалле; тепловые колебания не нарушают этого расположения, т.к. энергия притяжения больше энергии тепловых колебаний. Вещества в твёрдом состоянии имеют собственную форму и объем.

При повышении температуры твердые вещества плавятся и переходят в **жидкое** состояние. В этом состоянии амплитуда колебаний частиц возрастает, и энергия их тепловых колебаний становится соизмеримой с энергией притяжения между ними. Частицы совершают колебательные и вращательные движения и могут перемещаться, но полного разрыва связей между ними не происходит. Жидкое вещество теряет форму, но сохраняет объем. Твердое и жидкое состояния часто называют общим термином – **конденсированное состояние**.

При испарении жидкое вещество переходит в **газообразное** состояние. В этом состоянии энергия теплового движения частиц значительно больше энергии притяжения между ними. Частицы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры, поэтому они могут свободно перемещаться. Газ не имеет ни формы, ни объема и занимает весь объем сосуда, в котором он находится; газовое состояние – неупорядоченное состояние.

Примечание. При очень высоких температурах (10^5 – 10^7 К) молекулы распадаются на атомы, а атомы – на электроны и положительные ионы или ядра. Образующаяся смесь ионов, электронов и атомных ядер называется **плазмой**, которая является четвертым агрегатным состоянием. Плазма проводит электрический ток. В состоянии плазмы находятся вещества на Солнце и звездах. На Земле плазма образуется в электроразрядах и в установках (пока экспериментальных) термоядерного синтеза.

13.1. Химическая связь в кристаллах

При изучении химии основное внимание уделяется твёрдому кристаллическому состоянию. По виду частиц и типу химической связи между ними различают атомные, ионные, молекулярные и металлические кристаллы.

Атомные кристаллы состоят из нейтральных атомов с ковалентными химическими связями между ними. Их отличают химическая инертность, высокая твердость, тугоплавкость, практическая нерастворимость в каких-либо растворителях; они, как правило, плохие проводники тепла и электричества. Примером атомных кристаллов является алмаз, кремний, бор, соединения металлов с углеродом (карбиды), кремнием (силициды), азотом (нитриды) и др.

Ионные кристаллы состоят из противоположно заряженных ионов (простых или сложных) с ионной химической связью между ними. Ионная связь не имеет направленности, каждый ион окружает себя как можно большим числом ионов противоположного знака. Поэтому в ионных кристаллах нельзя выделить дискретно обособленные молекулы, каждый ионный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу. Ионные кристаллы отличаются большой твердостью, высокими температурами плавления, малой летучестью, слабой деформируемостью, высокой хрупкостью. Ионные кристаллы не проводят ток, но в расплавленном состоянии и при растворении в воде распадаются на ионы и становятся проводниками второго рода (ионная проводимость). Ионные кристаллы обладают большой прочностью, поэтому на их измельчение затрачивается много энергии, но, как правило, меньше, чем на разрушение атомных.

Молекулярные кристаллы состоят из обособленных молекул, связанных межмолекулярными взаимодействиями. Молекулярные кристаллы в большинстве случаев обладают низкими температурами плавления и кипения с небольшим температурным интервалом между ними, они имеют высокую летучесть, небольшую твердость, не проводят ток ни в твердом, ни в растворенном, ни в расплавленном состоянии. Молекулярные кристаллы образуют все газы (инертные газы, H_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и др.), галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), галогениды неметаллов (CF_4 , CCl_4 , NF_3 , PCl_3 , PCl_5 и др.), некоторые оксиды (CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O , NO , N_2O и др.) и многие органические соединения.

Металлические кристаллы состоят из атомов, химическую связь которых обеспечивает совокупность близких по энергии молекулярных орбиталей, образующих энергетическую зону. В тепловом и электрическом поле электроны легко переходят с одного энергетического уровня на другой, обеспечивая тепло- и электропроводность металлов.

В кристаллах многих веществ имеется два типа химической связи. Например, в солях хлорсодержащих кислот (сульфатах, нитратах, фосфатах и т.д.) связь между катионом металла и кислотным остатком ионная, а внутри кислотного остатка (аниона) – ковалентная; в кристаллах d-металлов атомы связаны не только металлической, но и ковалентной связью, а в графите – ковалентной и межмолекулярной.

13.2. Дефекты в кристаллах

В реальных кристаллах наблюдаются отклонения от идеального расположения частиц, которые называются **дефектами** кристалла. Дефекты в кристаллах возникают вследствие теплового движения частиц, наличия примесей и воздействия механических нагрузок. Дефекты сильно влияют на механические и физико-химические свойства твердых веществ.

Дефекты в кристаллах подразделяются на четыре типа: 1) отсутствие частицы в узле решетки – **вакансия** (или «дырка»); 2) частица не в узле, а между ними – **междоузельная частица**; 3) в узле решетки посторонняя частица – **примесь замещения**; 4) **примесь** (посторонняя частица) в **междоузлии**. Все эти типы дефектов схематически показаны на [рис. 46](#).

Наличие в кристаллах точечных дефектов объясняет существование нестехиометрических соединений – **бертоллидов**. Например, оксид железа (II) в зависимости от способа получения имеет состав от $FeO_{1,04}$ до $FeO_{1,12}$, т.е. в кристалле имеется избыток атомов кислорода и вакансий атомов железа. Но электронейтральность кристалла при этом не нарушается, так как часть ионов Fe^{2+} превращается в ионы Fe^{3+} . Поэтому оксид железа (II) оказывается соединением переменного нестехиометрического состава.

*Рис. 46. Дефекты кристаллической решетки:
1 – вакансия; 2 – междоузельная частица; 3 – примесь замещения; 4 – примесь в междоузлии*
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Кристаллы оксида титана (II) в зависимости от давления кислорода в окружающей среде имеют переменный состав от $\text{TiO}_{0,6}$ до $\text{TiO}_{1,35}$. При избытке атомов титана в кристалле имеется соответствующая концентрация вакансий кислорода, а при избытке атомов кислорода появляются вакансии титана. В кристаллах оксида цинка имеется избыток атомов цинка, которые находятся в междоузлиях решетки.

Наличие дефектов в ионных кристаллах объясняет их электропроводность. Под действием электрического тока ближайший к вакансии ион переходит на ее место, а в точке его прежнего местоположения создается новая вакансия, занимаемая, в свою очередь, соседним ионом. Подобные «перескоки» ионов происходят с большой частотой, обеспечивая диффузию в твердых телах и **ионную проводимость** кристаллов солей и оксидов, которые становятся особенно заметными при высоких температурах.

Дефектами в кристаллах объясняются свойства полупроводников и катализаторов, способность металлов поглощать большое количество водорода и других газов, химическая активность твердых веществ и многие другие свойства. Создавая дефекты в кристаллах искусственным путем, получают вещества с ценными необходимыми свойствами.

13.3. Аморфное состояние

Твердое состояние может быть не только кристаллическим, но и **аморфным**. Аморфное вещество плавится не при определенной фиксированной температуре плавления, которая характерна для кристаллического вещества, а в некотором температурном интервале, который называется **интервалом размягчения** (рис. 47). Этот интервал в зависимости от природы вещества может быть разным: от десятков до сотен градусов.

*Рис. 47. Изменение объема при нагревании кристаллических (а) и аморфных (б) веществ:
 $T_{пл}$ – температура плавления кристаллического вещества;
 $T_a - T_b$ – интервал размягчения аморфного вещества.*
(Этот рисунок необходимо сделать самостоятельно)

Различия в свойствах кристаллических и аморфных веществ объясняются особенностями их строения. Для кристаллов характерно строгое повторение одного и того же элемента структуры (атома, иона, молекулы) в трех измерениях на протяжении сотен и тысяч периодов. Для идеального (бездефектного) кристалла можно точно предсказать, какие частицы и как будут располагаться на произвольно выбранном направлении от произвольно выбранной частицы. Это называется **дальним порядком**. В аморфных веществах дальний порядок отсутствует, но сохраняется **ближний порядок**, обусловленный размерами частиц и химическими связями между ними.

Одно и то же вещество в аморфном и кристаллическом состоянии отличается реакционной способностью, т.е. скоростью, с которой оно вступает в химические реакции: в аморфном состоянии вещество обычно более реакционноспособно.

Кристаллическое и аморфное состояния – это различные состояния одного и того же вещества. В кристаллическом и аморфном состояниях могут находиться некоторые простые вещества (сера, селен, фосфор и др.), оксиды (B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 и др.), гидроксиды алюминия, цинка, олова и др., кремневая кислота и ее соли силикаты. Для одного и того же вещества энтальпия его образования в аморфном состоянии всегда меньше, чем в кристаллическом; например, энтальпия образования аморфного оксида бора B_2O_3 равна -1254 кДж/моль, а кристаллического -1273 кДж/моль. Из этого следует, что аморфные вещества менее устойчивы, чем кристаллические, поэтому любое аморфное вещество должно кристаллизироваться и этот процесс должен быть экзотермическим. Но на практике кристаллизация аморфных веществ наблюдается очень редко из-за большой вязкости твердого аморфного состояния.

Типичным аморфным веществом является оконное стекло, поэтому часто аморфное состояние называют **стеклообразным**. Вследствие огромной вязкости стекла, оно при обычных условиях сохраняется тысячелетиями без видимых признаков кристаллизации. В то же время все стекла кристаллизуются, если их некоторое время выдерживать в нагретом состоянии.

14. Тест для самоконтроля

(ответы можно проверить у лектора на консультации)

- В какой молекуле наибольшая длина связи?
 - 1) HF
 - 2) HCl
 - 3) HI
 - 4) HBr
- Кратность связи равна трем в молекуле
 - 1) NH_3
 - 2) N_2
 - 3) CO_2
 - 4) BF_3
- Треугольная форма молекулы трифторида бора с атомом бора в центре объясняется
 - 1) Участием в связях трех р-орбиталей атома бора
 - 2) Участием в связях трех гибридных орбиталей фтора
 - 3) Участием в связях трех sp^2 -гибридных орбиталей бора
 - 4) Отсутствием делокализованных связей
- Какое строение имеет молекула, центральный атом которой находится в состоянии sp^3 -гибридизации, если одна гибридная орбиталь – несвязывающая?
 - 1) Линейное
 - 2) Угловое
 - 3) Пирамидальное
 - 4) Тетраэдрическое
- Применяя метод МО, найдите частицу, порядок связи в которой равен двум:
 - 1) NO
 - 2) H_2
 - 3) C_2
 - 4) CO^+
- Укажите элемент, с которым водород образует наиболее полярную связь.
 - 1) Азот
 - 2) Бор
 - 3) Литий
 - 4) Сера
- Укажите соединение с ионным типом химической связи:
 - 1) CO
 - 2) Cl_2O_7
 - 3) P_2O_5
 - 4) MgO
- Чем объясняется образование металлической связи?
 - 1) Перекрыванием атомных орбиталей
 - 2) Делокализацией валентных электронов
 - 3) Гибридизацией атомных орбиталей
 - 4) Электростатическим взаимодействием ионов
- За счёт межмолекулярной водородной связи существует
 - 1) H_2F_2
 - 2) B_2H_6
 - 3) C_6H_6
 - 4) H_2O_2
- Между молекулами азота имеет место взаимодействие
 - 1) ориентационное
 - 2) индукционное
 - 3) дисперсионное
 - 4) все перечисленные

Лекция 6

МОДУЛЬ II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ

Тема 6. Основы химической термодинамики

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(46). Знать предмет химической термодинамики и параметры стандартного состояния, объяснять понятие «химическая система» и знать типы систем (открытая, закрытая, изолированная).
- 2.(47). Знать классификацию реакций в химической термодинамике (экзотермические и эндотермические, изохорные и изобарные, самопроизвольные и несамопроизвольные).
- 3.(48). Объяснять понятия внутренней энергии и энтальпии системы (вещества) и знать их взаимосвязь (первый закон термодинамики).
- 4.(49). Уметь записывать термохимические уравнения реакций, знать их особенности.
- 5.(50). Определять, не проводя вычислений, тип реакции (экзотермическая или эндотермическая) при известном и неизвестном значении энтальпии этой реакции.
- 6.(51). Знать определение понятия «стандартная энтальпия образования вещества»; уметь вычислять её, если известны масса (объем – для газа) простого вещества, взаимодействующего без остатка с другим простым веществом, и количество выделяющегося при этом тепла.
- 7.(52). По энтальпии образования вещества вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении любой массы (объема – для газа) этого вещества.
- 8.(53). Знать закон Гесса; вычислять энтальпию реакции по следствию закона Гесса.
- 9.(54). Вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении известной массы (объема – для газа) продукта или при израсходовании известной массы или объема (для газов) реагента.
- 10.(55). Объяснять физико-химический смысл энтропии системы и стандартной энтропии вещества; определять по уравнению реакции, не проводя расчетов, как изменяется энтропия (увеличивается, уменьшается) при её протекании.
- 11.(56). Вычислять энтропию реакции и по полученному результату определять направление её протекания в изолированной системе (второй закон термодинамики).
- 12.(57). Вычислять энергию Гиббса химической реакции при стандартной и нестандартной температуре и делать выводы о возможности и направлении её самопроизвольного протекания в неизолированной системе.
- 13.(58). Определять, не проводя вычислений, направление реакции по знакам энтальпии и энтропии этой реакции.
- 14.(59). Сравнивать термодинамическую устойчивость соединений по справочным значениям их стандартной энергии Гиббса образования.

Содержание лекции.

1. Предмет химической термодинамики
2. Внутренняя энергия и энтальпия
3. Стандартная энтальпия образования вещества
4. Термохимические уравнения и расчёты
5. Направление химических реакций
6. Энтропия
7. Энергия Гиббса
8. Стандартная энергия Гиббса образования вещества

1. Предмет химической термодинамики

Химической термодинамикой называется раздел химии, *который изучает энергетические эффекты химических реакций, возможность и направление самопроизвольного протекания процессов, а также состояние химического равновесия.*

Одним из разделов химической термодинамики является термохимия, которая изучает и объясняет тепловые явления, сопровождающие химические реакции.

В химической термодинамике и термохимии классификация реакций проводится: 1) по знаку теплового эффекта; 2) по условиям протекания; 3) по признаку самопроизвольности.

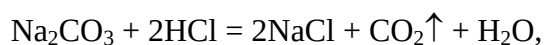
По первому признаку все реакции делятся на **экзотермические** (идущие с выделением теплоты) и **эндотермические** (с поглощением теплоты).

По второму признаку реакции подразделяются на **изобарные** (протекающие при постоянном давлении), **изохорные** (при постоянном объеме) и **изотермические** (при постоянной температуре).

По третьему признаку все реакции разделяются на две группы: 1) реакции, которые способны протекать самопроизвольно и которые можно использовать для получения энергии или работы – **самопроизвольные** реакции; 2) реакции, для осуществления которых требуется затрата энергии – **несамопроизвольные** реакции.

В химической термодинамике используется понятие системы. **Система** – это вещество или совокупность веществ, обособляемых от окружающей среды. Совокупность реагирующих веществ (реагентов и продуктов) – это термодинамическая система. Термодинамические системы подразделяются на открытые, закрытые и изолированные.

Открытой называется система, которая обменивается энергией и массой с окружающей средой. Например, если в открытой колбе протекает реакция



то масса системы уменьшается за счёт улетучивания углекислого газа, а часть выделяющегося тепла тратится на нагрев стенок колбы и окружающего воздуха.

Закрытой называется система, которая обменивается с окружающей средой только энергией. Та же система взаимодействующей соды и соляной кислоты будет закрытой, если она находится в колбе, закрытой пробкой. При этом обмен массой с окружающей средой невозможен, но тепло реакции через стенки колбы передаётся окружающей среде.

Изолированной называется система постоянного обмена, которая не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией. Абсолютно изолированных систем на практике не существует. Примером приближённо изолированной системы является чай в термосе.

2. Внутренняя энергия и энтальпия

Свойства веществ и систем характеризуется **параметрами**. В термодинамике, наряду с известными параметрами (масса, объем, давление, температура, теплоемкость и т.д.), используются особые (термодинамические) параметры: внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса. Эти параметры называются функциями состояния системы, поскольку они зависят только от её начального и конечного состояния и не зависят от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Внутренней энергией (U) называется находящаяся в веществе или системе в скрытом виде энергия, которая включает: внутриядерную энергию, энергию движения электронов в атомах, энергию химических связей между атомами, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию поступательного и вращательного движения молекул, т.е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом.

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно, но в этом нет необходимости, т.к. в практической деятельности важно знать изменение внутренней энергии (ΔU) при переходе систем из одного состояния в другое.

Энтальпией (H) называется сумма внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H = U + p \cdot V$$

Абсолютная величина энтальпии, как и внутренней энергии, не может быть определена. В практических расчетах пользуются изменением этой величины:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Внутренняя энергия и энтальпия связаны с **тепловым эффектом реакции (Q)**. Эта взаимосвязь вытекает из **первого закона термодинамики**, который является законом сохранения энергии в применении к тепловым явлениям. Первый закон имеет несколько различных форму-

лировок, наиболее близкое отношение к химии имеет следующая: *количество теплоты, полученное системой, равно сумме увеличения ее внутренней энергии и произведенной ею работы*:

$$Q = \Delta U + A = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

В изохорных реакциях объем не изменяется, следовательно $\Delta V = 0$ и $Q_v = \Delta U$, т.е. *тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии* и, наоборот, изменение внутренней энергии численно равно тепловому эффекту изохорного процесса.

В изобарных реакциях $p = \text{const}$, а $\Delta V \neq 0$, следовательно:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1)$$

Проведем перестановки:

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Таким образом *тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии*:

$$Q_p = \Delta H$$

Большинство химических реакций является изобарными, поэтому тепловой эффект химических реакций обычно отождествляется с её энтальпией. Для экзотермических процессов энтальпия имеет отрицательный, а для эндотермических – положительный, т.е. энтальпии реакции знак присваивается с позиций «внутреннего наблюдателя». Соотношение обозначений и знаков термохимии и химической термодинамике таково:

Тип реакции	Знак энтальпии реакции	Знак теплового эффекта реакции
Экзотермическая	$\Delta H^\circ < 0$	$Q > 0$
Эндотермическая	$\Delta H^\circ > 0$	$Q < 0$

3. Стандартная энтальпия образования вещества

Важнейшим понятием химической термодинамики является стандартная энтальпия образования вещества.

Стандартной энтальпией образования вещества называется *энтальпия реакции образования одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях*.

Стандартными в химической термодинамике приняты следующие условия: температура 298 К (25 °С), давление 101325 Па, концентрация (если реакция проводится в растворе) 1 М.

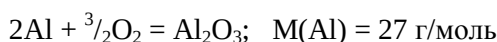
Из определения следует, что энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю. Если простое вещество имеет несколько аллотропных модификаций, то равной нулю принимается энтальпия образования наиболее устойчивой из них при стандартных условиях. Например, энтальпии образования графита и кислорода O_2 равны нулю, энтальпии образования алмаза и озона нулю не равны.

Энтальпия образования вещества имеет несколько обозначений. Наиболее распространенное в отечественной химической литературе обозначение – $\Delta H_f(V)$, где V – формула соединения. ИЮПАК рекомендует символ $\Delta_f H(V)$, который уже используется во многих учебниках.

Примечание. Следует иметь в виду, что в химической термодинамике используются понятия «стандартные условия» и «стандартное состояние». Это близкие, но различные понятия. Стандартные условия – это 298 К (25 °С), 101325 Па и 1 М. Стандартное состояние – это состояние при 101325 Па и 1 М, но при любой постоянной температуре.

Пример 1. При взаимодействии 9,0 г алюминия с кислородом выделяется 279,7 кДж тепла. Определите энтальпию образования оксида алюминия.

Решение. 1) Записываем уравнение реакции образования оксида алюминия из простых веществ и молярную массу алюминия:



2) Находим количество Al_2O_3 образующееся из 9 г алюминия по пропорции:

из 2·27 г алюминия образуется 1 моль Al_2O_3
из 9,0 г х

$$x = \frac{1}{6} \text{ моль}$$

3) Находим количество теплоты, выделяющегося при образовании одного моля оксида алюминия по пропорции:

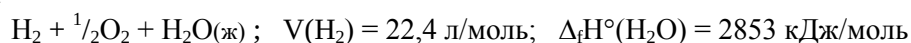
при образовании $\frac{1}{6}$ моль Al_2O_3 выделяется 279,7 кДж
1 х

$$x = 279,7 \cdot 6 = 1678,2 \text{ кДж}$$

Полученная величина является энтальпией образования оксида алюминия, но с отрицательным знаком, т.к. реакция экзотермическая: Поэтому $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1678,2 \text{ кДж/моль}$.

Пример 2. Сколько теплоты выделяется при сжигании 1 м³ водорода (объем измерен при н.у.) с образованием жидкой воды?

Решение. 1) Записываем уравнение горения водорода, молярный объем водорода и энтальпию образования воды:



2) Из уравнения реакции следует, что на образование одного моля воды затрачивается 22,4 л водорода и при этом выделяется 285,3 кДж теплоты. Для решения задачи составляем пропорцию:

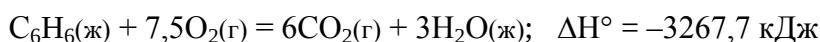
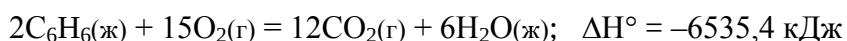
при сжигании 22,4 л H_2 выделяется 285,5 кДж
1000 л х

$$x = 12745,5 \text{ кДж}$$

Таким образом, при сжигании 1 м³ водорода выделяется теплота количеством 12745,5 кДж.

4. Термохимические уравнения и расчёты

Уравнение реакции, в котором указана энтальпия, называется **термохимическим уравнением**. Значение энтальпии указывается справа от уравнения реакции через точку с запятой. Оно приводится для стандартных условий, обозначается ΔH° и выражается в кДж. Слова «моль» в единице измерения энтальпии реакции не должно быть, так как она (энтальпия реакции) относится к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции. Если количества будут различными, то и значения энтальпии будут разными, например:



Буквенным индексом обозначается агрегатное состояние вещества: **к** – кристаллическое, **ам** – аморфное, **ж** – жидкое, **г** – газообразное, **р** – растворенное. Указание агрегатного состояния очень важно, так как энтальпия одной и той же реакции меняется в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находятся реагенты и продукты реакции.

Термохимические уравнения можно складывать, вычитать, умножать и делить; при этом соответствующие действия производятся над энтальпиями.

Термохимические расчёты проводятся по основному закону термохимии, который был установлен российским химиком академиком Г.И. Гессом (1840 г). В современной терминологии этот закон формулируется так:

Энтальпия реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от пути, скорости и механизма реакции.

Из этого закона следует:

Энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования ее продуктов за вычетом суммы энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Это следствие в математическом виде записывается равенством:

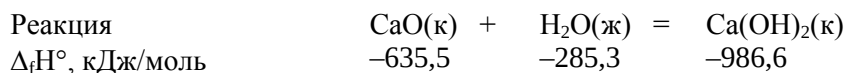
$$\Delta H^\circ = \sum(\Delta_f H^\circ_{\text{прод}}) \cdot n - \sum(\Delta_f H^\circ_{\text{реаг}}) \cdot n$$

Кроме основного закона, необходимо иметь в виду закон (или постулат, поскольку он очевиден) Лавуазье – Лапласа.

Энтальпия разложения сложного вещества на простые равна, но противоположна по знаку энтальпии его образования из тех же простых веществ; энтальпии прямой и обратной реакции равны, но противоположны по знаку.

Пример 3. Определите энтальпию реакции гашения извести и вычислите, сколько теплоты выделяется при получении одной тонны гашеной извести.

Решение. 1) Записываем уравнение реакции и выписываем из справочных таблиц (пособие 10 в списке учебников и учебных пособий) энтальпии образования веществ:



2) По следствию закона Гесса вычисляем энтальпию реакции:

$$\Delta H^\circ = -986,6 - (-635,5 - 285,3) = -986,6 + 920,8 = -65,8 \text{ кДж}$$

3) Исходя из молярной массы гидроксида кальция (74 г/моль), составляем и решаем пропорцию:

при получении 74 г Ca(OH)_2 выделяется	65,8 кДж
106 г	x

$$x = 88919 \text{ кДж}$$

Таким образом, энтальпия данной реакции равна -65,8 кДж, а количество теплоты, которое выделяется при получении одной тонны оксида кальция, составляет 88919 кДж.

Пример 4. Исходя из энтальпии реакции:



и энтальпий образования CaO (-635,5 кДж/моль) и P_2O_5 (-1492,0 кДж/моль), определите энтальпию образования ортофосфата кальция.

Решение. Обозначаем искомую величину x и находим ее по следствию закона Гесса:

$$-739,0 = x - [(-635,5) \cdot 3 + (-1492,0)]$$

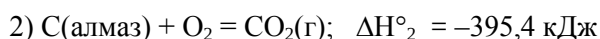
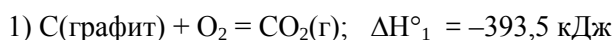
$$-739,0 = x - (-1906,5 - 1492,0)$$

$$x = -4136,5$$

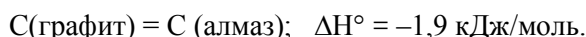
Полученное число является энтальпией образования ортофосфата кальция:

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = -4136,5 \text{ кДж/моль}$$

Пример 5. Стандартную энтальпию образования алмаза из графита определить практически невозможно, т.к. этот процесс осуществляется при сверхвысоких давлениях. Определите эту величину, исходя из энтальпий реакций:



Решение. С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия. Вычитая второе уравнение из первого, получаем:



Полученная величина называется энтальпией **фазового перехода** графита в алмаз.

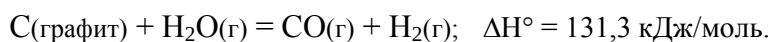
Энтальпии химических реакций зависят от температуры, но эта зависимость небольшая, поэтому можно пользоваться стандартными значениями энтальпий образования даже тогда, когда условия протекания процесса отличаются от стандартных.

5. Направление химических реакций

В химической термодинамике теоретически решён вопрос о способности веществ к химическому взаимодействию или, как принято говорить, о возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении.

Большинство реакций сопровождается выделением теплоты, т.е. уменьшением энтальпии, следовательно, при протекании таких реакций внутренняя энергия продуктов реакции уменьшается по сравнению с внутренней энергией исходных веществ. На основании этого Берто (Фр.) и Томсон (Англ.) в середине 19-го столетия сформулировали следующий принцип: самопроизвольно в прямом направлении протекают реакции, сопровождающиеся выделением тепла (экзотермические реакции).

Механические предметы стремятся занять положение, отвечающее минимуму потенциальной энергии: камень падает вниз, вода стекает с гор и т.д. Берто и Томсон отождествили химические системы с механическими, а внутреннюю энергию с потенциальной. Но химическая форма движения материи гораздо сложнее механической и вскоре это проявилось в открытии многих реакций, самопроизвольно протекающих с поглощением теплоты, например:



Отличие химических систем от механических заключается в том, что они образованы огромным числом мельчайших частиц – молекул, атомов, ионов. В таких системах существуют две движущие силы (два фактора) самопроизвольного процесса: один стремится уменьшить энергосодержание и выделить теплоту (**энтальпийный фактор**), а второй стремится привести систему в состояние с большим беспорядком (**энтропийный фактор**).

6. Энтропия

Состояние любой совокупности частиц, в том числе химического вещества или взаимодействующей системы, можно охарактеризовать двумя способами: 1) указать характеристики **макросостояния** вещества – давление, температуру, массу и т.п.; 2) указать характеристики **микросостояния**, т.е. мгновенные характеристики каждой частицы вещества – положение в пространстве, скорость и направление перемещения и т.д. Поскольку вещества состоят из огромного числа частиц, то одному макросостоянию отвечает огромное количество различных микросостояний, т.к. положение частиц, направление и скорость их перемещения непрерывно меняются. *Число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется термодинамической вероятностью состояния вещества (w).*

Энтропия вещества (**S**) связана с термодинамической вероятностью его состояния соотношением:

$$S = \frac{R}{N_A} \cdot \ln w,$$

которое позволяет перейти от огромных величин w к сравнительно небольшим значениям S и выразить энтропию в энергетических единицах измерения – Дж/(моль·К). Таким образом, энтропия – это логарифмическое выражение вероятности существования вещества.

Энтропия идеального кристалла при 0 К равно нулю (третий закон термодинамики), что вполне объяснимо: при абсолютном нуле прекращаются все виды движения атомов и молекул, одному макросостоянию соответствует одно микросостояние, т.е. $w = 1$, $\ln w = 0$ и $S = 0$.

При нагревании энтропия возрастает, т.к. возрастает интенсивность движения частиц, растет число способов их расположения. Резкое увеличение энтропии происходит при плавлении твёрдых веществ и испарении жидкостей (**рис. 1**).

Рис. 1. Изменение энтропии при нагревании вещества
(Рисунок необходимо изобразить самостоятельно)

Энтропия увеличивается при расширении газов, растворении твердых веществ. Таким образом, энтропия является количественной мерой беспорядка в веществе или системе.

Стандартной энтропией (S°) называется энтропия вещества при 25 °C (298 K) и 101325 Па, при этом газы считаются идеальными, а растворенные вещества и ионы в растворах имеют концентрацию 1 М. Стандартная энтропия вещества – это справочная величина (пособие 10).

Для стандартных энтропий наблюдаются следующие закономерности.

1. Усложнение состава вещества приводит к возрастанию его стандартной энтропии:

Вещество	SO ₂	SO ₃	WCl ₂	WCl ₄	WCl ₆
S° , Дж/(моль·К)	248	257	130	207	254

2. Энтропия газообразного состояния вещества выше, чем жидкого, а жидкого выше, чем твердого; энтропия аморфного состояния больше, чем кристаллического, например:

Вещество	H ₂ O(г)	H ₂ O(ж)	H ₂ O(к)	Al(OH) ₃ (к)	Al(OH) ₃ (ам)
S° , Дж/(моль·К)	188,7	70,1	39,3	70	83

3. Для аллотропных модификаций одного и того же вещества меньшее значение энтропии имеет модификация с более прочными химическими связями между атомами, например, энтропия алмаза равна 2,4 Дж/(моль·К), а графита 5,7 Дж/(моль·К).

По стандартным энтропиям можно сравнивать вещества по степени их беспорядка и находить энтропию химических реакций ΔS° аналогично тому, как определяется их энтальпия:

$$\Delta S^\circ = \sum n \cdot S^\circ_{\text{прод}} - \sum n \cdot S^\circ_{\text{реаг}}$$

Пример 6. Вычислите стандартную энтропию химической реакции:



Решение.

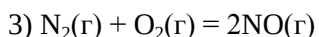
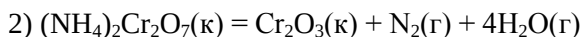
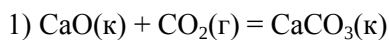
$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - [2 \cdot S^\circ(\text{Сграфит}) + 3S^\circ(\text{H}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = 229,5 - (2 \cdot 5,7 + 3 \cdot 130,5)$$

$$\Delta S^\circ = -172,7 \text{ Дж/К}$$

Для многих реакций знак энтропии определяется без проведения расчётов. Энтропия увеличивается, если среди реагентов нет, а среди продуктов реакции имеется газообразное вещество. Если газы являются и реагентами, и продуктами, то энтропия положительна тех реакций, в которых количество газообразных продуктов больше количества газообразных реагентов. Если количества газов в левой и правой части уравнения реакции одинаковы, то энтропия положительна тех реакций, в которых из простых газообразных веществ образуются соединения.

Пример 7. Не проводя расчетов, определите знак ΔS° химических реакций:



Решение. В первой реакции энтропия уменьшается ($\Delta S^\circ < 0$), т.к. в числе реагентов имеется газообразное вещество, а среди продуктов реакции подобного вещества нет. Во второй реакции энтропия увеличивается ($\Delta S^\circ > 0$), поскольку газообразные вещества являются продуктами реакции. В третьей реакции энтропия, несмотря на одинаковое количество газов – реагентов и продуктов, также увеличивается (незначительно, но увеличивается), потому что из простых веществ образуется соединение.

По изменению энтропии можно предсказать направление таких процессов, в которых энтальпийный фактор отсутствует (изолированные системы) или он очень мал. Это расширение сжатого газа, смешивание газов, не взаимодействующих друг с другом, испарение жидкости и т.д. Энтальпии таких процессов, обусловленные изменением энергии межмолекулярного взаимодействия, невелики, и их можно не учитывать. *В изолированных системах самопроизвольно протекают такие процессы, при которых энтропия возрастает.*

7. Энергия Гиббса

Одновременное действие энтальпийного и энтропийного факторов в химической термодинамике учитывается введением еще одного термодинамического параметра – энергии Гиббса (ΔG), который связан с ΔH и ΔS соотношением:

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

Поскольку энергия Гиббса учитывает оба фактора, влияющие на направление процесса, то этот параметр является показателем способности вещества к химическому взаимодействию в открытых системах, мерой «химического сродства», критерием принципиальной осуществимости реакции, т.е. возможности ее самопроизвольного (без затраты энергии) протекания в прямом направлении:

Самопроизвольный процесс в открытых системах при постоянной температуре и давлении возможен только в том направлении, при котором происходит уменьшение энергии Гиббса, или: самопроизвольные реакции характеризуются отрицательным значением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

Формулировка критерия самопроизвольного процесса вытекает из **второго закона термодинамики** (*теплота не может самопроизвольно переходить от холодного тела к более теплому*), является распространением этого закона на химические реакции.

В общей химии рассчитывается стандартная энергия Гиббса с использованием стандартных энтальпий образования веществ и стандартных энтропий по уравнению:

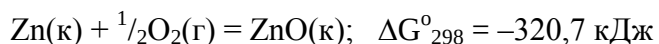
$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ,$$

где ΔH° – энтальпия реакции при 298 К, а ΔS° – энтропия реакции при 298 К.

Получаемая величина ΔG°_T относится к **стандартному состоянию** реагирующих веществ: температура 298 К, твердые вещества находятся в наиболее устойчивой аллотропной модификации, газы – при давлении 101325 Па, а растворенные вещества – при концентрации 1 М. Но по ходу реакции вещества выходят из стандартного состояния (изменяется температура вследствие выделения или поглощения тепла, изменяется концентрация и т.д.), поэтому пользоваться стандартной энергией Гиббса как критерием самопроизвольности реакции необходимо с некоторой осторожностью, а именно: самопроизвольная реакция **при любых условиях** возможна, если ее стандартная энергия Гиббса намного меньше нуля ($\Delta G^\circ_T < -50$ кДж) и невозможна, если она намного больше нуля ($\Delta G^\circ_T > 50$ кДж).

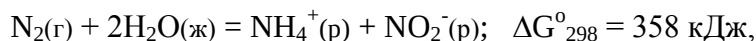
Рассмотрим несколько примеров.

1. Для реакции:



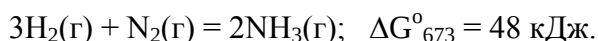
Такое большое отрицательное значение энергии Гиббса при 25 °С свидетельствует о том, что при этой температуре цинк может окисляться не только при давлении кислорода 101325 Па, но и при меньшем давлении.

2) Для реакции:



поэтому данный способ фиксации азота неосуществим: под каким бы давлением не пропускался азот через воду, ионы NH_4^+ и NO_2^- в воде не появятся.

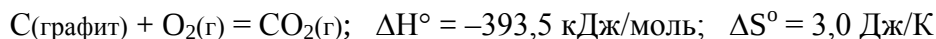
3. Для реакции:



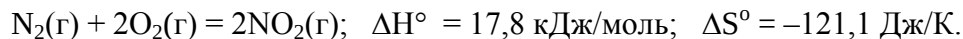
Это означает, что синтез аммиака при 400 °С не осуществим, если каждый из реагентов находится при давлении 101325 Па. Но при высоких давлениях синтез аммиака при этой температуре возможен и его проводят в промышленности при высоком давлении, в 300–500 раз выше стандартного.

В некоторых случаях знак ΔG°_T и, следовательно, направление реакции можно определить, не рассчитывая энергию Гиббса?

Из уравнения $\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ следует, что если $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ > 0$, то в этом случае всегда $\Delta G_T^\circ < 0$, т.е. *экзотермическая реакция, протекающая с увеличением энтропии, возможна при любой температуре*. К таким относится, например, реакция:



При $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ < 0$ энергия Гиббса при любых температурах положительна ($\Delta G_T^\circ > 0$), следовательно, *эндотермическая реакция, протекающая с уменьшением энтропии, невозможна ни при каких температурах*. К таким относится, например, реакция окисления азота с образованием оксида четырехвалентного азота:



В остальных случаях знак ΔG_T° зависит от соотношения величин ΔH° и $T \cdot \Delta S^\circ$, и реакция возможна только в том случае, если $\Delta G_T^\circ < 0$.

Поскольку значение энтропийного фактора тем меньше, чем ниже температура, то при низких температурах им можно пренебречь, т.е. судить о возможности протекания реакции только по ее тепловому эффекту (принцип Бертло – Томсона). Для реакций при высоких температурах, наоборот, энтропийный фактор может быть таким значительным, что можно пренебречь энтальпийной составляющей и о направлении реакции судить только по изменению энтропии. Именно так поступают при исследовании реакций в плазмохимии, где температура процессов составляет несколько тысяч градусов.

Из уравнения $\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ следует, что зависимость энергии Гиббса от температуры выражается на графике (рис. 2) прямой линией с наклоном вниз (если $\Delta S^\circ > 0$), вверх ($\Delta S^\circ < 0$) или почти параллельной горизонтальной оси ($\Delta S^\circ \approx 0$).

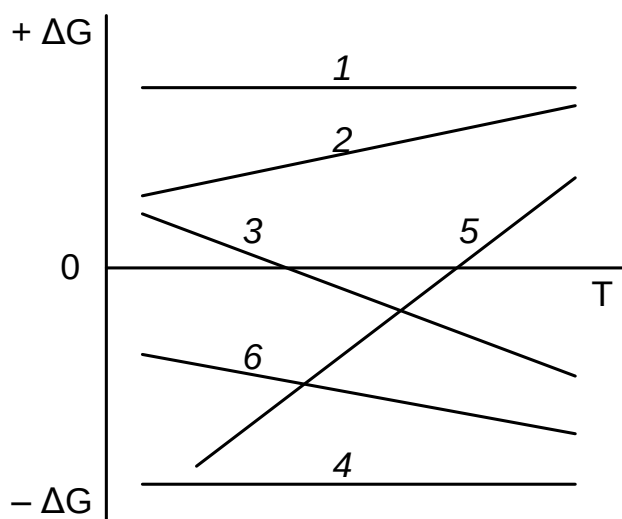


Рис. 2. Влияние температуры на значение энергии Гиббса ΔG_T° некоторых реакций:

- | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1) $\Delta H > 0; \Delta S \approx 0$ | 2) $\Delta H > 0; \Delta S < 0$ | 3) $\Delta H > 0; \Delta S > 0$ |
| 4) $\Delta H < 0; \Delta S \approx 0$ | 5) $\Delta H < 0; \Delta S < 0$ | 6) $\Delta H < 0; \Delta S > 0$ |

Такие графики наглядно показывают, благоприятствует или нет повышение температуры протеканию реакции, и при какой температуре прямое направление реакции меняется на обратное. Например, повышение температуры благоприятствует протеканию реакций 3 и 6, и, кроме того, в реакции 3 при определённой температуре изменяется направление реакции в системе.

Температуру, при которой изменяется направление протекания реакции можно не только определить графически, но и вычислить. При этой температуре $\Delta G_T^\circ = 0$, следовательно:

$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0; \quad \Delta H^\circ = T \cdot \Delta S^\circ; \quad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

Пример 8. Вычислите энергию Гиббса при 500 °С для реакций разложения карбонатов кальция и магния и определите, какой из них разлагается при этой температуре.

Решение. 1) Записываем уравнения реакций и находим в справочной литературе термодинамические свойства веществ:

Реакция	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-1206,9 -635,5 -393,5	-1113,0 -601,8 -393,5
S° , Дж/(моль·К)	92,9 39,7 213,7	65,7 26,9 2137

2) Для первой реакции вычисляем энтальпию, энтропию и энергию Гиббса при 773 К:

$$\Delta H^\circ = (-393,5 - 635,5) - (-1206,9) = \dots\dots\dots \text{кДж}$$

$$\Delta S^\circ = 213,7 + 39,7 - 92,6 = \dots\dots\dots \text{Дж/К} = \dots\dots\dots \text{кДж/К}$$

$$\Delta G^\circ_{773} = \dots\dots\dots \text{кДж}$$

3) Проводим такие же вычисления для второй реакции:

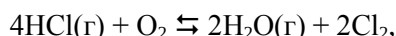
$$\Delta H^\circ = (-393,5 - 601,8) - (-1113,0) = \dots\dots\dots \text{кДж}$$

$$\Delta S^\circ = 213,7 + 26,9 - 65,7 = \dots\dots\dots = \dots\dots\dots \text{кДж/К}$$

$$\Delta G^\circ_{773} = \dots\dots\dots \text{кДж}$$

Из расчетов следует, что CaCO_3 не разлагается, а MgCO_3 разлагаться при 500 °С.

Пример 9. При каких температурах кислород окисляет хлороводород по реакции:



а при каких хлор, наоборот, окисляет воду по обратной реакции?

Решение. 1) Находим в справочной литературе термодинамические свойства веществ:

Вещество	$\text{HCl}(\text{г})$	O_2	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	Cl_2
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-91,8	0	-241,8	0
S° , Дж/(моль·К)	186,8	205,0	188,7	222,9

2) Вычисляем энтальпию реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H^\circ = (-241,8) \cdot 2 - (-91,8) \cdot 4 = -116,4 \text{ кДж}$$

3) Рассчитываем энтропию:

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 222,9 + 2 \cdot 188,7 - 205,0 - 4 \cdot 186,8 = -128,9 \text{ Дж/К} = -0,1289 \text{ кДж/К}$$

4) Вычисляем температуру, при которой прямое направление реакции изменяется на обратное:

$$T = \frac{-116,4}{-0,1289} = 903 \text{ К} = 630 \text{ }^\circ\text{С}$$

Из этого примера следует, что до 630 °С протекает прямая реакция (кислород окисляет хлороводород), а при более высоких температурах протекает обратная реакция (хлор окисляет пары воды). Таким образом, этот пример показывает относительный характер понятий «окислитель» и «восстановитель».

Температура 630 °С относится к стандартному состоянию реагирующих веществ, т.е. к давлению 101325 Па, но при другом давлении температура также будет другой.

8. Стандартная энергия Гиббса образования вещества

Стандартной энергией Гиббса образования вещества ($\Delta_f G^\circ$) называется *изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля вещества из простых веществ при стандартных условиях*. Значения $\Delta_f G^\circ$ приводятся в таблицах термодинамических свойств веществ. Они используются для расчета энергии Гиббса реакций, протекающих при стандартных условиях по соотношению:

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum (\Delta_f G^\circ_{\text{прод}}) \cdot n - \sum (\Delta_f G^\circ_{\text{реак}}) \cdot n$$

По стандартным энергиям Гиббса образования химических соединений судят об их устойчивости. Если $\Delta_f G^\circ < 0$, то вещество может быть получено из простых веществ, а его разложение на простые вещества невозможно, такие вещества называются **термодинамически устойчивыми**. Если же $\Delta_f G^\circ > 0$,

то получение из простых веществ невозможно, и наоборот, должно идти разложение сложного вещества на простые. Такие вещества получают из других сложных веществ («косвенным путем») и они являются **термодинамически неустойчивыми**.

9. Тест для самоконтроля

(извините, но теста пока нет, выполняйте задания для самостоятельной работы)

10. Задания для самостоятельной работы

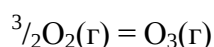
1. При сгорании 16 г серы в избытке N_2O выделяется 66,75 кДж тепла. Напишите термохимическое уравнение реакции и вычислите её энтальпию.

Ответ. $\Delta H^\circ = -123,5$ кДж/моль

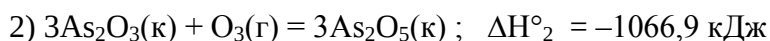
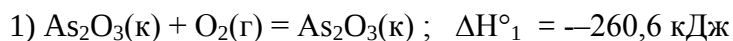
2. Энтальпия плавления льда равна 6,0 кДж/моль, а энтальпия парообразования воды 43,9 кДж/моль. Вычислите энтальпию перехода льда в пар.

Ответ. 49,9 кДж/моль

3. Вычислите энтальпию образования озона из кислорода:

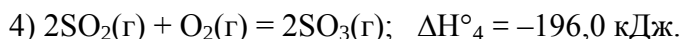
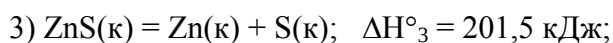
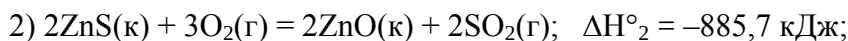
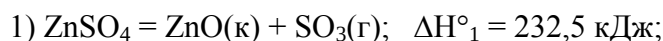


по следующим данным:



Ответ. 142,5 кДж/моль

4. Вычислите стандартную энтальпию образования кристаллического сульфата цинка, используя термохимические уравнения:



Ответ. -977,5 кДж/моль

5. Не пользуясь справочными данными, расположите в ряд по увеличению стандартной энтропии вещества: а) кислород молекулярный, кислород атомарный, озон; б) селен, теллур, сера.

6. Пероксид водорода H_2O_2 – термодинамически устойчивое вещество ($\Delta_f G^\circ = -120,4$ кДж/моль), но оно самопроизвольно разлагается при комнатной температуре. Объясните это явление.

Лекция 7

Тема 8. Основы химической кинетики

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(66). Объяснять предмет химической кинетики и его отличие от химической термодинамики.
- 2.(67). Знать принципы классификации реакций на гомогенные и гетерогенные; простые и сложные; последовательные, параллельные и цепные; моно-, би- и тримолекулярные; приводить примеры соответствующих реакций.
- 3.(68). Знать закон действующих масс для скорости реакций, записывать кинетические уравнения реакций; для сложных реакций различать кинетический порядок и молекулярность реакции.
- 4.(69). Устанавливать кинетический порядок реакции по зависимости её скорости от концентрации реагентов, вычислять константу скорости реакции по данным о зависимости её скорости от концентрации реагентов.
- 5.(70). Объяснять физический смысл энергии активации и причину увеличения скорости реакции при повышении температуры; знать правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, проводить по ним прямые и обратные расчёты.
- 6.(71). Объяснять сущность катализа, приводить примеры каталитических реакций, вычислять увеличение скорости или константы скорости реакции при использовании катализаторов (при известных значениях энергии активации реакции без катализатора и при использовании катализатора).

Содержание лекции.

1. Предмет химической кинетики
2. Классификация реакций в химической кинетике
3. Скорость реакции
4. Закон действующих масс
5. Определение кинетического порядка реакции
6. Кинетические уравнения гетерогенных реакций
7. Влияние температуры на скорость реакций
 - 7.1. Уравнение Аррениуса
 - 7.2. Теория переходного состояния
 - 7.3. Температурный коэффициент скорости реакции
8. Катализ и сорбция
9. Тест для самоконтроля
10. Задания для самостоятельной работы

1. Предмет химической кинетики

Не каждая термодинамически возможная реакция, для которой энергия Гиббса отрицательна, протекает в действительности. Скорости некоторых реакций так малы, что практически их невозможно заметить. Другие реакции, наоборот, проходят с огромными скоростями. Управление скоростями реакций, умение замедлять или ускорять их имеет огромное значение.

Химической кинетикой называется наука (часть химии), *которая изучает скорость и механизмы химических реакций*.

Химическую кинетику от химической термодинамики отличает следующее. Термодинамика – наука о макросистемах. Отдельные частицы (молекулы, атомы, электроны и т.д.) или небольшое их число не являются предметом ее изучения. Термодинамику не интересуют механизм процессов, она изучает изменения систем, рассматривая лишь их начальное и конечное состояния. Химическая кинетика, напротив, изучает ход реакций во времени и рассматривает их механизм на уровне отдельных частиц. Таким образом, химическая кинетика и химическая термодинамика, дополняя одна другую, дают целостное представление о закономерностях протекания реакций.

2. Классификация реакций в химической кинетике

В химической кинетике применяются две классификации химических реакций: первая – по фазовому составу реагентов, вторая – по степени сложности.

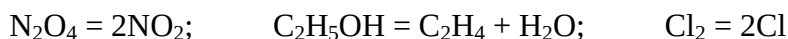
По первой классификации реакции подразделяются на: 1) **гомогенные**, которые протекают по всему объему взаимодействующих веществ (реакции между газообразными, жидкими или растворенными веществами) и 2) **гетерогенные**, которые протекают на границе фаз (например, реакция металла с кислотой).

По второй классификации реакции подразделяются на простые и сложные.

Простой (элементарной) называется реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты осуществляется без образования промежуточных веществ, т. е. в одну стадию.

По числу молекул (или ионов в растворах электролитов), одновременно участвующих в химическом превращении, простые реакции подразделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

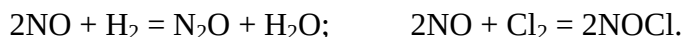
В **мономолекулярных** реакциях в превращении реагента в продукт участвует одна молекула – это реакции разложения сложных веществ на менее сложные или простые вещества, а также молекул на простых веществ на атомы, например:



В **бимолекулярных** реакциях превращение реагентов в продукты осуществляется при соударении двух молекул:



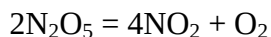
а в **тримолекулярных** – трех:



Вероятность столкновения более двух молекул очень мала, поэтому тримолекулярных реакций немного, а четырехмолекулярные, пятимолекулярные и т.д. вообще неизвестны.

Сложные реакции (они составляют огромное большинство реакций) подразделяются на последовательные, параллельные и цепные.

В **последовательных** реакциях продукты предыдущих стадий расходуются в последующих. Примером таких реакций является разложение оксида азота (V), описываемое уравнением:

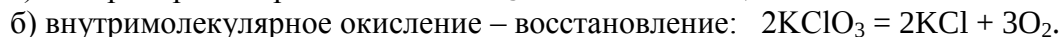
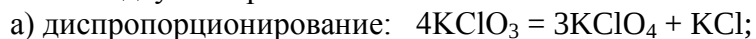


Может показаться, что эта реакция относится к простым бимолекулярным, т.к. перед реагентом стоит коэффициент 2. В действительности эта реакция проходит в две стадии:



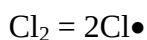
причем, первая стадия – мономолекулярная, а вторая – бимолекулярная.

Параллельными называются реакции, имеющие одни и те же реагенты, но различные продукты реакции. Например, термическое разложение хлората калия может одновременно протекать по двум направлениям:

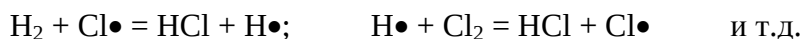


Цепными называются реакции, в которых возникают промежуточные активные частицы, вызывающее большое число («цепь») превращений исходной молекулы благодаря регенерации активной частицы в каждом звене цепи.

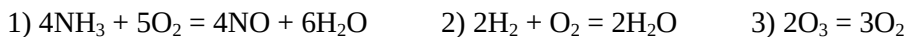
Примером цепной реакции является взаимодействие водорода с хлором. Цепь зарождается распадом хлора под действием света:



($\text{Cl}\bullet$ – атом хлора, имеющий неспаренный электрон, – активная частица) и продолжается соответственно уравнениям:

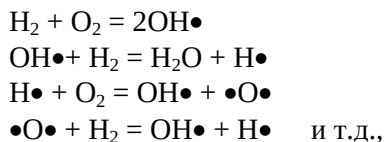


Пример 1. Относительно каких реакций из числа:



можно сказать, что они являются сложными?

Решение. Безусловно, сложной является первая реакция, т.к. одновременное столкновение девяти молекул реагентов невозможно. Одновременное столкновение трех молекул во второй и двух молекул в третьей реакции возможно, но исследованиями установлено, что эти реакции также относятся к сложным: вторая протекает как цепная:



а третья – как последовательная двустадийная:



Таким образом, по виду химического уравнения определить простую реакцию невозможно, т.к. уравнение реакции отражает её стехиометрию (исходное и конечное состояние), а не механизм.

В сложной реакции, состоящей из последовательных стадий, одна из простых стадий, как правило, протекала бы медленнее других, если бы каждую стадию провести отдельно. Такая стадия называется **лимитирующей**: скорость ее протекания определяет (лимитирует) скорость всей реакции.

3. Скорость реакции

Скорость реакции – это число элементарных актов взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз – для гетерогенных. Но элементарные взаимодействия атомов и молекул фиксировать, как правило, невозможно, поэтому о скоростях реакций судят по изменению концентрации реагентов или продуктов за определенный промежуток времени. Иногда вместо концентрации практикуется измерение других величин, связанных с концентрацией, – массы, давления, объема, электропроводности, окраски и т.д.

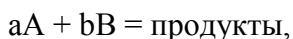
Обычно химическая реакция проводится в закрытой системе, т.е. без добавления реагентов извне. В большинстве случаев её скорость максимальна в начале, когда концентрации реагентов самые большие и число столкновений между молекулами максимально. По мере протекания реакции концентрации реагентов, число столкновений и скорость уменьшаются. Такова общая закономерность. Но встречаются реакции, скорость которых постоянна. Известны автокаталитические реакции (продукты реакции являются её катализаторами), скорость которых по мере их протекания сначала возрастает, а потом уменьшается, а также автоколебательные реакции, скорость которых то уменьшается, то увеличивается.

На скорость гомогенных реакций влияют природа и концентрация взаимодействующих веществ, температура и катализаторы. На скорость гетерогенных реакций, которые осуществляются на поверхности раздела фаз, влияет также величина этой поверхности, т.е. размер частиц твердого вещества, а на скорость цепных реакций – размеры и форма реакционного сосуда, так как при соударении промежуточных активных частиц с внутренней поверхностью реакционного сосуда они теряют свою активность и способность продолжать цепочку превращений.

4. Закон действующих масс

Влияние природы и концентрации реагентов на скорость реакции описывается **законом действующих масс**. Этот закон установлен опытным путем К. Гульдбергом и П. Вааге (1867) и теоретически обоснован Я. Вант-Гоффом (1877) с позиций молекулярно-кинетической теории газов. Для простых реакций закон действующих масс гласит: *скорость простой реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для простой реакции, записанной в общем виде:



математическое выражение закона действующих масс следующее:

$$v = k \cdot C^a(A) \cdot C^b(B),$$

где V – скорость реакции, k – константа скорости реакции, $C(A)$ и $C(B)$ – молярные концентрации реагентов, a и b – кинетический порядок реакции по веществу A и B , соответственно.

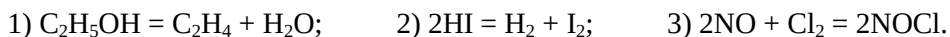
Математическое выражение закона действующих масс называется **кинетическим уравнением** реакции.

Константа скорости реакции k , входящая в кинетическое уравнение, равна скорости реакции при концентрациях реагентов $[A] = [B] = 1$ моль/л. Константа скорости при постоянной температуре зависит только от природы реагентов и не зависит от их концентрации. Поэтому в химической кинетике реакции принято характеризовать не скоростью, которая по ходу реакции изменяется, а константой скорости, которая постоянна. Реакции, проходящие при одинаковых условиях, можно сравнивать по их константам скоростей.

Примечание. Особенность константы скорости реакции состоит в том, что ее единица измерения зависит от кинетического порядка реакции. Константа скорости реакции нулевого порядка измеряется в моль/(л·с) или моль·л⁻¹·с⁻¹, константа скорости реакции первого порядка – в 1/с или с⁻¹, а второго порядка – в л/(моль·с) или л·моль⁻¹·с⁻¹.

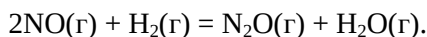
В химической кинетике различают кинетический порядок по отдельному реагенту и общий кинетический порядок реакции. Для простых реакций кинетический порядок по реагенту равен коэффициенту перед этим веществом в уравнении, а общий кинетический порядок – сумме этих коэффициентов. Следовательно, *общий кинетический порядок простой реакции равен ее молекулярности*.

Пример 2. Напишите кинетические уравнения простых реакций между газообразными веществами:



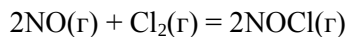
Решение. 1) $v = k C(C_2H_5OH)$; 2) $v = k C^2(HI)$; 3) $v = k C^2(NO) \cdot C(Cl_2)$

Пример 3. Определите кинетический порядок по реагентам и общий кинетический порядок простой реакции:



Решение. Кинетический порядок этой реакции по оксиду азота (II) равен двум, по водороду – единице, а общий порядок равен трем, что совпадает с молекулярностью реакции.

Пример 4. Объясните, как изменяется скорость простой реакции:



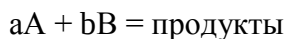
при увеличении концентрации только оксида азота (II) в три раза, только хлора в три раза и при одновременном увеличении концентрации обоих веществ в три раза?

Решение. Записываем кинетическое уравнение реакции:

$$v = k \cdot C^2(NO) \cdot C(Cl_2),$$

из которого видно, что кинетический порядок реакции по оксиду азота (II) равен двум, по хлору – единице, а общий – трём. Следовательно, при увеличении концентрации оксида азота в три раза скорость реакции увеличивается в 9 раз (три во второй степени), хлора – в три раза и обоих реагентов – в 27 раз.

В сложных последовательных реакциях закон действующих масс описывает скорость каждой отдельной простой (элементарной) стадии. Для всей сложной реакции закон действующих масс также применим, но кинетический порядок реакции по реагентам не совпадает с коэффициентами перед веществами. Так, если реакция



сложная, то ее кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k C^{n_1}(A) \cdot C^{n_2}(B),$$

где кинетические порядки n_1 и n_2 – небольшие целые или дробные числа. Заранее они неизвестны и определяются опытным путем.

Пример 5. Реакцию $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$ провели сначала при одном давлении, а затем при давлении в 10 раз большем. Как изменилась скорость реакции во втором опыте по сравнению с первым, если кинетическое уравнение этой сложной цепной реакции имеет вид: $v = k [H_2]^{0,4} [O_2]^{0,3}$?

Решение. Предположим, что было проведено два опыта. В первом опыте концентрации водорода и кислорода были одинаковыми и равными единице (1 моль/л); в этом опыте скорость реакции равна:

$$v = k C^{0,4}(H_2) C^{0,3}(O_2) = k 1^{0,4} 1^{0,3} = 1^{0,7} = 1.$$

Второй опыт проведен после увеличения давления в 10 раз, при этом концентрации реагентов также увеличились в 10 раз, потому что объём уменьшился в 10 раз (закон Бойля–Мариотта), а количества реагентов остались прежними. Во втором опыте скорость реакции равна:

$$v = k 10^{0,4} 10^{0,3} = k 10^{0,7} = 5.$$

Таким образом, при увеличении давления в 10 раз скорость данной реакции увеличивается в 5 раз

5. Определение кинетического порядка реакции

Чтобы узнать порядок реакции по какому-либо реагенту, необходимо определить, как зависит скорость реакции от концентрации этого реагента.

Пример 6. При увеличении концентрации одного из взаимодействующих веществ (концентрации других реагентов постоянны) в 2,5 раза скорость реакции возросла в 4,0 раза. Определить кинетический порядок реакции по этому веществу.

Решение. Обозначим вещество символом А, а кинетический порядок реакции по этому веществу символом x . Запишем кинетическое уравнение реакции для данного вещества до и после изменения концентрации:

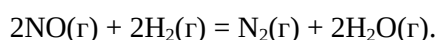
$$v = k \cdot C^x; \quad 4,0 \cdot v = k (2,5 C)^x;$$

Разделим второе уравнение на первое и вычислим x :

$$4,0 = 2,5^x; \quad \lg 4,0 = x \cdot \lg 2,5; \quad x = \frac{\lg 4,0}{\lg 2,5} = \frac{0,60}{0,40} = 1,5$$

Таким образом, кинетический порядок реакции по этому веществу равен 1,5

Пример 7. Оксид азота (II) и водород при 1000 К взаимодействуют соответственно уравнению:



Была определена скорость реакции при различной концентрации реагентов, получены следующие результаты:

$C(NO)$, моль/л	0,012	0,012	0,012	0,002	0,004	0,006
$C(H_2)$, моль/л	0,002	0,004	0,006	0,012	0,012	0,012
v , моль/(л мин)	0,20	0,40	0,60	0,30	1,20	2,70

Выведите кинетическое уравнение реакции и вычислите ее константу скорости.

Решение. В первых трех опытах концентрация NO постоянна, следовательно, увеличение скорости реакции происходит только благодаря увеличению концентрации водорода. В этих опытах при увеличении концентрации водорода в 2 раза скорость возрастает тоже в 2 раза, а при увеличении концентрации в 3 раза скорость возрастает тоже в 3 раза, следовательно, кинетический порядок реакции по водороду равен единице.

В четвертом–шестом опытах, наоборот, концентрация водорода постоянна, но меняется концентрация оксида азота, причем с увеличением его концентрации в 2 и в 3 раза скорость реакции увеличи-

вается в 4 (два в квадрате) и в 9 (три в квадрате) раз. Следовательно, кинетический порядок реакции по NO равен двум, и кинетическое уравнение данной реакции имеет вид:

$$v = k C^2(\text{NO}) C(\text{H}_2)$$

Для расчета константы скорости реакции можно взять любой опыт, например, первый:

$$k = \frac{0,20}{0,012 \cdot 0,012 \cdot 0,002} = 694444 \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2 \cdot \text{мин}} = 11574 \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2 \cdot \text{с}}$$

Кинетический порядок реакции можно определить графическим методом. В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах V (скорость) – C (концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 1, а). В реакциях первого порядка скорость возрастает пропорционально концентрации (рис. 1, б). В реакциях, порядок которых больше единицы, между V и C наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 1, в).

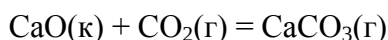
Рис. 1. Зависимость скорости V от концентрации (C) в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка
(Эту зависимость вы должны изобразить самостоятельно)

Теоретически можно показать, что в реакциях нулевого порядка концентрация реагента линейно уменьшается во времени (рис. 2, а); для реакций первого порядка наблюдается линейная зависимость $\lg C$ от τ (рис. 2, б); в реакциях второго порядка, когда концентрации реагентов одинаковы, наблюдается линейная зависимость величины, обратной концентрации ($1/C$), от времени (рис. 2, в)

Рис. 2. Изменение концентрации со временем в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка
(Эту зависимость вы должны изобразить самостоятельно)

6. Кинетические уравнения гетерогенных реакций

Скорость гетерогенных реакций, протекающих на поверхности твердого реагента, зависит от его удельной поверхности и от концентраций реагентов, находящихся в газовой фазе или в растворе. Поэтому в кинетическое уравнение входит удельная поверхность твердого вещества. Например, для реакции:



кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot S_{\text{уд}}(\text{CaO}) \cdot C(\text{CO}_2),$$

в котором $S_{\text{уд}}(\text{CaO})$ – удельная поверхность твердого оксида кальция.

Удельной поверхностью твердого вещества называется *поверхность единицы массы этого вещества*. Удельная поверхность тем больше, чем сильнее измельчено вещество (при измельчении вскрывается «внутренняя поверхность»), поэтому при проведении реакций с твердыми веществами их предварительно измельчают.

Удельная поверхность по ходу реакции мало изменяется или вообще не изменяется, поэтому ее объединяют (перемножают) с константой скорости реакции. Получаемая при этом новая константа скорости реакции зависит не только от природы участвующих в реакции веществ, но и от удельной поверхности твердого реагента.

Пример 8. Напишите кинетическое уравнение гетерогенной реакции $C(к) + O_2(г) = CO_2(г)$, кинетический порядок которой по кислороду равен единице. Объясните, почему на тепловых электростанциях уголь перед сжиганием измельчают.

Решение. Кинетическое уравнение этой гетерогенной реакции такое:

$$v = k \cdot S_{уд}(C) C(O_2) \quad \text{или} \quad v = k' C(O_2),$$

где $k' = k \cdot S_{уд}(C)$. Измельчение угля на тепловых электростанциях производится с целью увеличения скорости его сгорания, т.е. повышения производительности тепловых агрегатов.

7. Влияние температуры на скорость реакций

7.1. Уравнение Аррениуса

Зависимость скорости реакций от температуры выражается уравнением Аррениуса и правилом Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса имеет вид:

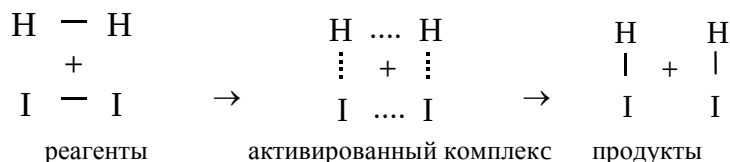
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, e – основание натуральных логарифмов, R – молярная газовая постоянная, T – температура, E_a – энергия активации.

Наиболее важная величина в уравнении Аррениуса – энергия активации. **Энергия активации** – это та минимальная энергия молекул, которая необходима для того, чтобы при столкновении этих молекул произошло химическое взаимодействие. Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными.

7.2. Теория переходного состояния

Энергия активации необходима для преодоления энергетического барьера, обусловленного отталкиванием электронных оболочек взаимодействующих молекул. По одной из теорий, разработанных в химической кинетике (**теория переходного состояния**), в ходе химического взаимодействия между молекулами образуется промежуточный активированный комплекс, в котором происходит перераспределение химических связей и образование молекул продуктов. Например, взаимодействие водорода и йода можно так представить схемой:



Активированный комплекс – это переходное состояние, когда химические связи в молекулах реагентов ослаблены, но еще не разорваны, а связи в молекулах продуктов уже наметились, но еще не сформировались. Иными словами, в системе уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции; осуществляется переход исходных веществ в продукты. Таким образом, энергия активации расходуется на образование промежуточного активированного комплекса.

На **рис. 3** приведены данные молекулярно-кинетической теории газового состояния о распределении молекул газа по их энергии при различных температурах. Из него следует, что при

повышении температуры доля молекул, имеющих энергию, равную или большую энергии активации, увеличивается. Это и приводит к увеличению скорости реакции.

Рис. 3. Распределение молекул газа по кинетической энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)
(Этот график необходимо изобразить самостоятельно)

На **рис. 4** показано схематически изменение энергии молекул при переходе от исходных веществ А и В к продуктам реакции С и D через активированный комплекс А...В для экзотермических реакций. На этой диаграмме средняя энергия молекул реагентов обозначена E_1 , продуктов – E_2 , а переходного состояния – E_3 . Разность $E_1 - E_2$ равна энтальпии реакции (видно, что энтальпия ΔH зависит только от начального и конечного энергетического состояния веществ), а разность $E_3 - E_1$ равна энергии активации E_a данной реакции.

Рис. 4. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции
(Эту диаграмму необходимо изобразить самостоятельно)

Энергия системы в переходном состоянии (E_3) максимальна, и это означает, что активированный комплекс крайне неустойчив.

На **рис. 4** величина $E_a' = E_3 - E_2$ – это энергия активации обратной реакции, она не равна энергии активации прямого процесса.

Примечание. Если энергия активации обратной реакции мало отличается от энергии активации прямого процесса, то химическая реакция – обратимая, т.е. она протекает одновременно и в прямом, и в обратном направлении.

Для эндотермических реакций (**рис. 5**) энергетические диаграммы отличаются только тем, что энергия продуктов (E_2) больше энергии реагентов (E_1).

Рис. 5. Энергетическая диаграмма эндотермической реакции
(Эту диаграмму необходимо изобразить самостоятельно)

Энергия активации необходима для преодоления отталкивания между молекулами, которое возникает при сближении молекул на близкие расстояния и препятствует их взаимодействию. Кроме того, энергия активации необходима для ослабления химических связей в исходных веществах. Следовательно, энергия активации зависит только от природы реагирующих веществ. Температура и концентрация реагентов на величину энергии активации не влияют.

Интересно сравнение численного значения энергии активации и энергии химических связей в молекулах взаимодействующих веществ. Например, для разрыва связей в молекуле водорода требуется 436, в молекуле йода 151 кДж/моль. В сумме это составляет 587 кДж/моль. Но энергия активации реакции между этими веществами равна 170–180 кДж/моль, что примерно в 3–4 раза меньше. Это означает, что энергия активации необходима не для полного разрыва химических связей, а только для их ослабления, т.е. для образования промежуточного активированного комплекса.

Примечание. В уравнение Аррениуса входит предэкспоненциальный множитель, физико-химический смысл которого объясняется следующим образом.

Кроме наличия у молекул энергии, равной или большей E_a , необходима строго определенная («выгодная») ориентация (или в более общем случае – состояние) молекул в момент их столкновения. Это условие выражается **стерическим фактором**, от которого зависит величина предэкспоненциального множителя:

$$A = Z \cdot P,$$

где Z – общее число столкновений молекул в единицу времени; P – стерический фактор, меньший единицы.

Таким образом, величина предэкспоненциального множителя A показывает число «благоприятных» столкновений молекул, величина $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ – долю активных столкновений, а константа скорости k – число активных столкновений, приводящих к взаимодействию.

Энергия активации – самая важная в химической кинетике характеристика реакции. Она определяется экспериментально, и если не требуется большой точности её значения, то её можно вычислить по результатам только двух опытов.

Пример 9. Вычислите энергию активации некоторой реакции, константа скорости которой равна 83,9 при 600 К и 407,0 – при 640 К.

Решение. 1) Записываем уравнение Аррениуса в общем виде для двух констант скоростей:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}.$$

2) Для того, чтобы избавиться от неизвестной величины предэкспоненциального множителя A , делим большую константу скорости (k_2) на меньшую (k_1):

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}.$$

3) Полученное выражение логарифмируем и выражаем из него энергию активации:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}; \quad E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

4) Вычисляем логарифм отношения данных констант скоростей:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{407,0}{83,9} = \lg 4,851 = 0,6858 \approx 0,686.$$

5) Вычисляем энергию активации:

$$E_a = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot 640}{40} \cdot 0,686 = 126060 \text{ Дж/моль} \approx 126 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 10. Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой:



используется в лабораторном практикуме по химии для установления некоторых закономерностей химической кинетики. Предположим, что реакция проходит за 110 с при 20 °С и за 45 с при 30 °С (при одинаковых концентрациях реагентов). Вычислите энергию активации реакции.

Решение. Скорость реакции и константа скорости реакции пропорциональны величине, обратной времени реакции:

$$v_2 : v_1 = k_2 : k_1 = \frac{1}{\tau_2} : \frac{1}{\tau_1} = \tau_1 : \tau_2.$$

Следовательно, в выражении для расчета E_a , полученном в предыдущем примере, отношение $k_2 : k_1$ можно заменить отношением $\tau_1 : \tau_2$ и вычислить энергию активации:

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 303}{303 - 293} \lg \frac{110}{45} = 65960 \text{ Дж/моль} \approx 66 \text{ кДж/моль}.$$

7.3. Правило Вант-Гоффа

Правило Вант-Гоффа гласит: *при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакций увеличивается в 2–4 раза*. Математическая запись правила:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где v_1 и v_2 – скорость реакции при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$); k_1 и k_2 – константа скорости; γ – температурный коэффициент скорости реакции, значение которого находится в интервале 2–4.

Пример 11. Как изменяется скорость реакции при увеличении температуры на 40 градусов, если температурный коэффициент скорости этой реакции равен трем?

Решение. Задача решается в одном действии по правилу Вант-Гоффа:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 3^{\frac{40}{10}} = 3^4 = 81.$$

Таким образом, скорость реакции увеличивается в 81 раз.

Пример 12. При 500 К реакция заканчивается за 10 с. Сколько времени длится эта реакция при 400 К, если температурный коэффициент ее скорости равен 2,3?

Решение. Продолжительность протекания реакции обратно пропорциональна её скорости, поэтому правило Вант-Гоффа в данном случае можно записать формулой:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

из которой выражаем и вычисляем τ_2 :

$$\tau_2 = \tau_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 10 \cdot 2,3^{\frac{500 - 400}{10}} = 10 \cdot 2,3^{10} = 41550 \text{ с} = 11 \text{ ч } 32 \text{ мин } 30 \text{ с}.$$

Таким образом, при температуре 400 К реакция идёт 11 ч 32 мин 30 с, что свидетельствует о сильном влиянии температуры на скорость химических реакций.

Правило Вант-Гоффа является эмпирическим. Оно применимо для тех реакций, энергия активации которых находится в пределах 80–170 кДж/моль. Оно было сформулировано Вант-Гоффом (1884) на основании изучения небольшого числа таких реакций. Но в действительности интервал значений энергии активации для всех возможных реакций гораздо шире: от 0 до 500 кДж/моль, поэтому правило Вант-Гоффа для многих реакций неприменимо.

Пример 13. Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой (см. пример 8) при 20 °С длилась 90 с, а при 40 °С – 40 с. Чему равен температурный коэффициент скорости этой реакции, соответствует ли он правилу Вант-Гоффа?

Решение. Температурный коэффициент скорости реакции вычисляем по формуле, которая использовалась в предыдущем примере:

$$\gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}; \quad \gamma^2 = \frac{90}{40} = 2,25; \quad \gamma = \sqrt{2,25} = 1,5.$$

Таким образом, температурный коэффициент данной реакции равен 1,5, что не соответствует правилу Вант-Гоффа.

8. Катализ и сорбция

В химии и в химической промышленности широко применяется катализ.

Катализом называется явление увеличения скорости химических реакций в присутствии посторонних веществ – катализаторов в результате изменения механизма протекания реакции. **Катализаторами** называются вещества, которые изменяют скорость химической реакции вследствие многократного участия в промежуточных химических взаимодействиях с реагентами, но которые после каждого цикла промежуточного взаимодействия восстанавливают свой состав.

Ускоряющее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации реакции.

Если вещества А и В взаимодействуют без катализатора, то на образование промежуточного активированного комплекса А...В требуется большая энергия активации E_a . Но в присутствии катализатора К реакция идет в две стадии:



причем, на образование промежуточных активированных комплексов А...К и АК...В требуется меньшая энергия активации E'_a (рис. 6). Благодаря уменьшению энергии активации происходит сильное ускорение реакции.

Рис. 6. Энергетическая диаграмма реакции в отсутствии и присутствии катализатора

(Эту диаграмму необходимо изобразить самостоятельно)

Пример 14. Реакция $2HI = H_2 + I_2$ характеризуется энергией активации 184 кДж/моль без катализатора и 59 кДж/моль в присутствии платинового катализатора. Во сколько раз ускоряется разложение йодоводорода в присутствии катализатора при 25 °С?

Решение. Обозначим константу скорости реакции и энергию активации в отсутствии катализатора k и E_a , а в присутствии катализатора k' и E'_a . Запишем уравнение Аррениуса для k и k' :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad k' = A \cdot e^{-\frac{E'_a}{RT}}.$$

Разделим большее значение константы скорости на меньшее и полученное выражение прологарифмируем:

$$\frac{k'}{k} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}; \quad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad 2,3 \ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}.$$

(в третьей формуле должен быть десятичный логарифм $\lg$ или $\lg$)

Рассчитаем сначала логарифм отношения $k_1 : k_2$, а затем само отношение:

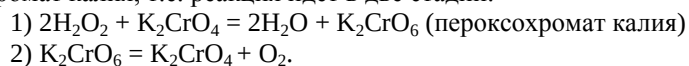
$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT} = \frac{184000 - 59000}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 22; \quad \frac{k'}{k} = 10^{22}.$$

(вычисляется десятичный логарифм log или lg)

Таким образом, расчётное ускорение реакции равно 10^{22} , но в действительности оно несколько меньше, поскольку в присутствии катализатора уменьшается значение предэкспоненциального множителя, что не учтено в наших расчётах.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При **гомогенном катализе** катализатор и реагенты составляют одну фазу – газовую или жидкую: это взаимодействие $\text{SO}_2 + \text{O}_2$, катализируемое оксидами азота, взаимодействие $\text{CO} + \text{O}_2$ в присутствии паров воды, разложение H_2O_2 в присутствии растворенного хромата калия, множество реакций в органической химии, катализируемых кислотами и основаниями (**кислотно-основный катализ**), биохимические реакции, катализируемые ферментами (**ферментативный катализ**).

Примечание. Разложение H_2O_2 в отсутствие катализатора описывается уравнением $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. В присутствии растворенного катализатора – хромата калия образуется и разлагается промежуточное соединение – пероксохромат калия, т.е. реакция идет в две стадии:



При **гетерогенном катализе** катализатор является твердым веществом, а реагенты – газы или жидкости. Промежуточные соединения образуются на поверхности катализатора, поэтому важную роль играют величина поверхности катализатора, ее состояние, наличие активных центров, характер дефектности структуры катализатора. Примеров гетерогенного катализа очень много: контактный способ производства серной кислоты, синтез и окисление аммиака, получение водорода из природного газа, переработка нефти, синтез многих органических веществ.

Катализ является наиболее эффективным методом интенсификации химических процессов. Важнейшими характеристиками катализаторов являются их **активность** и избирательность. Характеристикой активности катализатора является константа скорости каталитического процесса, отнесенная к единице поверхности, единице объема или массы катализатора. Активность катализаторов увеличивают **промотированием** – введением в их состав специальных примесей. Например, промоторами железного катализатора, используемого при синтезе аммиака, являются примеси Al_2O_3 и K_2O .

Очень часто, особенно в органической химии, реакция может идти параллельно по нескольким направлениям, то есть число термодинамически возможных продуктов реакции может быть значительным. Например, из этилового спирта можно получить до 40 различных продуктов, из смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ – около 20. В этом случае подбирается такой катализатор и такие условия процесса, которые обеспечивают получение необходимого вещества (рис. 7).

Реагенты	Продукты	Катализаторы
$\text{CO} + \text{H}_2$	→ Парафины	Co, Ni, Ru
	→ Олефины	Fe
	→ Высшие спирты	$\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ + щелочь
	→ Метанол	$\text{ZnO} \cdot \text{CuO}$, $\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3$
	→ Кислородсодержащие соединения	Fe + BeO

Рис. 7. Возможные продукты взаимодействия оксида углерода (II) и водорода при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в присутствии различных катализаторов

Свойство катализатора ускорять только одну из нескольких возможных реакций называется избирательностью или **селективностью** его действия.

Процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого называется **сорбцией**. Сорбция на поверхности твердых тел (адсорбентов) называется **адсорбцией**, а поглощение в объеме, например, растворение газа в жидкости, называется **абсорбцией**. Процесс, обратный сорбции, называется **десорбцией**.

Адсорбция является первой стадией гетерогенного катализа. При адсорбции на поверхности катализаторов молекулы разупрочняются или полностью распадаются на атомы и радикалы, что облегчает их взаимодействие с другими молекулами.

Примечание. Радикалами называются простые (атомы) или сложные (состоящие из атомов различных элементов) частицы с неспаренными электронами.

Сорбционные процессы имеют также большое самостоятельное значение, особенно при очистке воздуха и воды от вредных примесей. В качестве адсорбентов применяются высокопористые активные (активированные) угли, силикагель (обезвоженная аморфная кремниевая кислота), цеолиты (обезвоженные алюмосиликаты) и другие сорбенты.

9. Задания для самостоятельной работы

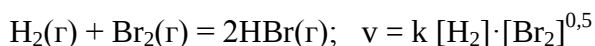
(ответы можно проверить на консультации)

1. Перечислите в порядке понижения значимости факторы, влияющие на скорость реакций и на константу скорости реакций.

2. Напишите кинетические уравнения простых реакций с участием газообразных веществ и определите, как изменяется скорость каждой из них при увеличении давления в три раза:



3. Стехиометрическое и кинетическое уравнения реакции имеют вид:



Какая это реакция: простая или сложная? Как изменяется ее скорость при увеличении концентрации в 4 раза: а) только водорода; б) только брома; в) водорода и брома одновременно?

4. Скорость реакции: $\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ зависит от давления взаимодействующих веществ следующим образом:

Давление SO_2 (усл. ед.):	200	50	200	100	200
Давление H_2 (усл. ед.):	50	200	100	200	200
Скорость (усл. ед.):	75	35	70	70	140

Определите порядок реакции по обоим реагентам, напишите кинетическое уравнение реакции.

5. В простой реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{NOCl}(\text{г})$ концентрации оксида азота (II) и хлора до начала реакции составляли 0,4 и 0,3 моль/л. Во сколько раз изменится скорость этой реакции (по сравнению с первоначальной) в тот момент, когда провзаимодействует половина оксида азота (II)?

6. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если константа ее скорости равна $5,9 \cdot 10^{-4}$ при 120°C и $6,7 \cdot 10^{-2}$ при 170°C .

7. На сколько градусов необходимо повысить температуру взаимодействующих веществ, чтобы скорость реакции увеличилась в 50 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 1,8?

8. Реакция $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ характеризуется высоким значением энергии активации (290 кДж/моль), а реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ – низким (10 кДж/моль). Как изменяются скорости этих реакций при повышении температуры на десять градусов, например, от 27°C до 37°C ? Согласуется ли это изменение скоростей реакций с правилом Вант-Гоффа?

Лекция 8

Тема 7. Химическое равновесие

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(60). Знать термодинамические признаки химического равновесия; объяснять состояние химического равновесия с позиций химической кинетики, приводить примеры обратимых реакций.
- 2.(61) Записывать выражение закона действующих масс для равновесия обратимых гомо- и гетерогенных реакций.
- 3.(62). Вычислять исходную концентрацию реагентов при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов; вычислять равновесную концентрацию всех веществ при известной исходной концентрации реагентов и степени их превращения в продукты.
- 4.(63). Вычислять константу равновесия при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов или вычисленных по п. 3.
- 5.(64). Вычислять температуру, при которой константа равновесия равна единице.
- 6.(65). Устанавливать по принципу Ле Шателье направление смещения химического равновесия при изменении условий проведения реакции.

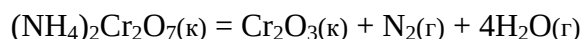
Содержание лекции.

1. Обратимость реакций
2. Истинное и кажущееся равновесие
3. Константа равновесия
4. Температура инверсии химической реакции
5. Принцип Ле Шателье

1. Обратимость реакций

Химическая реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении, если $\Delta G < 0$, и в обратном направлении, если $\Delta G > 0$. Теоретически (изменением температуры, давления и концентрации) можно для любой реакции изменить знак ΔG , т.е. теоретически любую реакцию можно провести как в прямом, так и в обратном направлении. Но в действительности имеются реакции совершенно необратимые, практически необратимые и обратимые.

Совершенно необратимыми являются реакции, характеризующиеся отрицательным значением энергии Гиббса при любых температурах. Это имеет место при $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, причем, знак ΔG практически невозможно изменить на положительный увеличением давления. К таким реакциям относится, например, реакция разложения дихромата аммония (широко известный опыт «вулкан»):

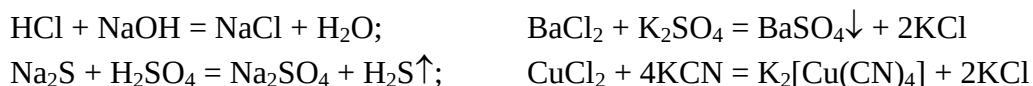


для которой

$$\Delta H^\circ = -44,7 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S^\circ = 246,8 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta G^\circ_{\text{т}} = -44,4 - 0,2468 \cdot T.$$

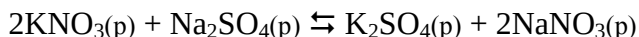
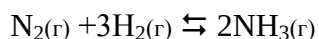
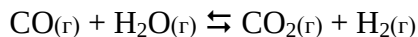
Теоретически (при давлении около 10^{20} Па) эта реакция может протекать в обратном направлении, но практически такое давление создать невозможно.

Практически необратимыми являются такие реакции, в которых обратный процесс подавляется за счет огромного избытка исходных веществ или когда продукты взаимодействия выводятся из зоны реагирования, например, молекулярно-ионные реакции в растворах с образованием слабого электролита, осадка, газа или комплексного соединения:



Но даже самые слабые электролиты и самые прочные комплексы немного диссоциируют на ионы, а самые малорастворимые вещества и самые летучие газы немного растворяются, поэтому в таких процессах идут в незначительной степени обратные реакции, которыми в некоторых случаях пренебречь нельзя (такие случаи рассматриваются в разделе «Растворы»).

Обратимыми являются реакции, которые идут в обоих направлениях:



2. Истинное и кажущееся равновесие

Любая обратимая реакция через некоторое время после начала реакции приходит в состояние **химического равновесия**. Это состояние объясняется как в химической термодинамике, так и в химической кинетике.

В химической термодинамике состояние химического равновесия – это тот предел, до которого в данных условиях реакция протекает самопроизвольно.

Движущей силой любого химического процесса является убыль энергии Гиббса: чем ΔG меньше нуля, тем дальше находится система от равновесия и тем более она реакционноспособна. При протекании реакции величина $|\Delta G|$, зависящая от концентраций (давлений) реагентов, уменьшается и при достижении химического равновесия принимает нулевое ($\Delta G = 0$) значение.

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени, причем, стабильность характеристик системы (состав, давление и др.) не обусловлено протеканием какого-либо процесса с участием внешней среды.

В химической кинетике состоянием равновесия является такое состояние, при котором *скорость прямой реакции равна скорости обратной*.

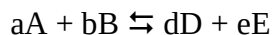
Химическое равновесие называется **истинным** равновесием. Оно характеризуется следующими признаками:

- 1) при отсутствии внешних воздействий оно остается неизменным во времени;
- 2) его характеристики изменяются при малейшем изменении внешних условий;
- 3) состояние равновесия не зависит от того, с какой стороны система подходит к равновесию: со стороны прямой реакции или обратного процесса.

Если состояние не соответствует хотя бы одному из этих трех признаков, оно называется **кажущимся** равновесием или **метастабильным состоянием**, например смесь водорода с кислородом (гремучая смесь), термит (смесь Fe_2O_3 с Al), металлы в контакте с воздухом и т.д.

3. Константа равновесия

Для любой обратимой реакции, представленной в общем виде:



установлено, что, независимо от того, каковы были начальные концентрации реагентов, присутствовали или нет продукты реакции, в состоянии равновесия сохраняется постоянным отношение:

$$K = \frac{[\text{D}]^d [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

где $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{D}]$, $[\text{E}]$ – равновесные молярные концентрации реагентов и продуктов реакции; a , b , d , e – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, K_c – константа химического равновесия.

Данная формула является математическим выражением **закона действующих масс** для равновесия, установленного Гульдбергом и Вааге (Норв., 1867):

в изотермических условиях химического равновесия отношение произведения молярных концентраций продуктов реакций, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению молярных концентраций молярных веществ, остающихся неизрасходованными, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной.

Примечание. В химии имеется два закона действующих масс: для скорости реакций (см. лекцию «Основы химической кинетики») и для химического равновесия. Для химического равновесия простых реакций (и прямая, и обратная реакции – простые, одностадийные) закон действующих масс является следствием закона действующих масс для скоростей реакций – это показано ниже.

Для равновесий между газообразными веществами удобнее пользоваться не молярными концентрациями, а парциальными давлениями газообразных веществ; в этом случае константа равновесия обозначается K_p :

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

Примечание. Парциальным давлением называется такое давление, которое оказывал бы газ, если бы он этим количеством занимал весь объём смеси.

Константа равновесия, выраженная через концентрации, и константа равновесия, выраженная через парциальные давления веществ, связаны соотношением:

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T \cdot \Delta n,$$

где Δn – разность коэффициентов при формулах газообразных веществ в правой и левой частях уравнения; при $\Delta n = 0$ константы равновесия K_p и K_c равны.

Пример 1. При синтезе аммиака ($N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$) равновесие установилось при следующих концентрациях реагентов (моль/л): $[N_2] = 2,5$; $[H_2] = 1,8$; $[NH_3] = 3,6$. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. 1) Вычисляем константу равновесия:

$$K_c = \frac{(3,6)^2}{2,5 \cdot (1,8)^3} = 0,80$$

2) Исходная концентрация азота равна равновесной плюс уменьшение концентрации азота при протекании реакции. Назовем уменьшение концентрации азота при протекании реакции «израсходованной» концентрацией. Тогда:

$$[N_2](исх) = [N_2](равн) + [N_2](израсх)$$

«Израсходованную» концентрацию находим по уравнению реакции, составляя пропорцию:

$$\begin{array}{ccc} \text{на образование 2 моль } NH_3 & \text{расходуется 1 моль } N_2 & \\ 3,6 & & x \end{array}$$

$$x = [N_2](израсх) = \frac{3,6 \cdot 1}{2} = 1,8 \text{ моль/л}$$

Следовательно: $[N_2](исх) = 2,5 + 1,8 = 4,3$ моль/л

3) Таким же образом находим исходную концентрацию водорода, она равна 7,2 моль/л.

Пример 2. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ при некоторой температуре равна 40, исходные концентрации водорода и иода равны 0,01 моль/л. Определите равновесные концентрации всех веществ и выход иодоводорода в процентах от теоретического.

Решение. Обозначим уменьшение концентрации водорода и иода к моменту равновесия символом x , следовательно, равновесные концентрации равны:

$$[I_2] = 0,01 - x, \quad [H_2] = 0,01 - x, \quad [HI] = 2x$$

Подставим эти числа в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x)^2}; \quad 40 = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x)^2}$$

Производим преобразования:

$$\begin{aligned} 40 \cdot (0,01 - x)^2 &= 4x^2 \\ 40 \cdot (0,0001 - 0,02x + x^2) &= 4x^2 \\ 0,004 - 0,8x + 36x^2 &= 0 \end{aligned}$$

Полученное после преобразований квадратное уравнение имеет два корня: $x_1 = 0,0146$, $x_2 = 0,0076$. Условию задачи соответствует x_2 , следовательно равновесные концентрации равны:

$$[H_2] = [I_2] = 0,0024 \text{ моль/л}; \quad [HI] = 0,0152 \text{ моль/л}$$

При необратимом протекании реакции концентрация HI достигла бы значения 0,02 моль/л (соответственно стехиометрическим коэффициентам), поэтому выход йодоводорода при данных условиях равен:

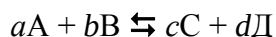
$$\eta = \frac{0,0152}{0,02} = 76 \%$$

Таким образом, равновесные концентрации водорода и йода равны 0,0024 моль/л, равновесная концентрация йодоводорода равна 0,0152 моль/л, выход HI равен 76 %.

Константа равновесия не зависит от концентраций реагентов и продуктов реакции. Если в равновесной системе изменить концентрацию реагента (или продукта), то на некоторое время система выйдет из состояния равновесия, и в ней будет наблюдаться преимущественное протекание прямой (или обратной) реакции. Но постепенно скорости прямого и обратного процессов выравниваются, и вновь наступает состояние равновесия. Новые равновесные концентрации реагентов и продуктов станут другими, но константа равновесия будет иметь то же значение.

Для простых обратимых реакций математическое выражение константы равновесия (закон действующих масс для химического равновесия) легко выводится из закона действующих масс для скоростей реакций.

Предположим, что в обратимой реакции:



как прямая, так и обратная реакции являются простыми (например: $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$). Тогда скорость образования продуктов равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$v = v_{пр} - v_{обр} = k_{пр} [A]^a [B]^b - k_{обр} [C]^c [D]^d$$

В состоянии равновесия $v_{пр} = v_{обр}$ и $v = 0$, поэтому:

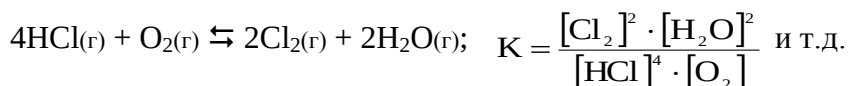
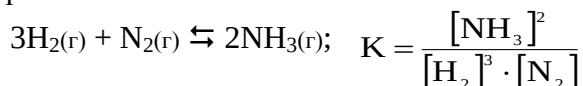
$$k_{пр} [A]^a [B]^b = k_{обр} [C]^c [D]^d,$$

из которого следует:

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_C \text{ (константа равновесия)}$$

Кинетический подход к состоянию химического равновесия приводит к пониманию физико-химического смысла константы химического равновесия: *константа химического равновесия показывает, во сколько раз в состоянии равновесия скорость прямой реакции больше скорости обратной при концентрациях всех реагентов, равных единице (1 моль/л).*

В сложных реакциях кинетические порядки по веществам не равны стехиометрическим коэффициентам перед их формулами, но и в этом случае выражение для константы равновесия содержит равновесные концентрации в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, например:



4. Температура инверсии химической реакции

Константа равновесия связана с энергией Гиббса химической реакции уравнением:

$$-\Delta G^\circ_T = R \cdot T \cdot \ln K$$

Это широко известное уравнение **изотермы химической реакции**, автором которого является основоположник физической химии Я. Вант-Гофф. Из него следует:

- при $K > 1$ $\ln K > 0$, $\Delta G^\circ_T < 0$ – преобладает прямая реакция;
- при $K < 1$ $\ln K < 0$ $\Delta G^\circ_T > 0$ – преобладает обратная реакция;
- при $K = 1$ $\ln K = 0$ $\Delta G^\circ_T = 0$ – оба направления равновероятны.

Запишем уравнение изотермы химической реакции так:

$$\Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = -RT \ln K$$

При $K = 1$, $\ln K = 0$, $\Delta G^\circ_T = 0$, $\Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = 0$.

Следовательно

$$\Delta H^\circ_{298} = T \cdot \Delta S^\circ_{298},$$

из чего получаем следующую формулу:

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\Delta S^\circ_{298}}$$

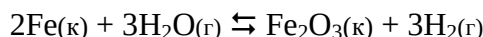
По этой формуле вычисляется температура, при которой $K = 1$, а $\ln K = 0$, и она называется температурой, при которой происходит **инверсия**, т.е. смена направления реакции. Но надо иметь в виду, что температура по этой формуле вычисляется в приближении, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры. Несмотря на это, знание этой температуры крайне важно при рассмотрении свойств равновесных систем.

Например, для реакции



температура, при которой $K = 1$, равна 1104 К или 831 °С. Это означает, что в атмосфере углекислого газа (чистого CO_2 , а не воздуха!) карбонат кальция при $T > 831$ °С разлагается, при $T < 831$ °С образуется, а при $T = 831$ °С обе реакции равновероятны и никаких изменений в системе не происходит. На воздухе, в котором парциальное давление CO_2 составляет $3 \cdot 10^{-4}$ атм, эта температура будет ниже.

Другой пример – реакция:



Для этой реакции $\Delta G^\circ_T = 0$ при $T = 678$ К (405 °С). Прямая реакция возможна до 405 °С – это окисление (коррозия) железа, а обратная – выше 405 °С восстановление. Иначе говоря, до 405 °С восстановительные свойства железа выше восстановительных свойств водорода, а после 405 °С – наоборот: водород становится более сильным восстановителем, чем железо.

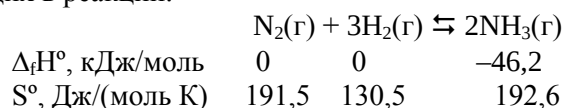
Вернёмся к уравнению изотермы химической реакции:

$$-\Delta G^\circ_T = R \cdot T \cdot \ln K.$$

Это уравнение используется для вычисления константы равновесия, а по ней – равновесных концентраций и выхода продуктов. Его используют также для экспериментального определения энергии Гиббса реакций: определяют концентрации веществ в состоянии равновесия, по ним рассчитывают константу равновесия, а затем ΔG°_T при температуре опыта.

Пример 3. Вычислите константу равновесия обратимой реакции синтеза аммиака при 298 К и 1000 К и сделайте вывод о влиянии температуры на выход аммиака.

Решение. 1) Записываем уравнение реакции и справочные значения термодинамических констант веществ, участвующих в реакции:



2) Вычисляем энтальпию и энтропию реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H^\circ = (-46,2) \cdot 2 = -92,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ = 192,6 \cdot 2 - 130,5 \cdot 3 - 191,5 = -207,8 \text{ Дж/К} = -0,2078 \text{ кДж/К}$$

3) Вычисляем энергию Гиббса при заданных температурах:

$$\Delta G^\circ_{298} = -92,4 + 0,2078 \cdot 298 = -30,5 \text{ кДж}$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = -92,4 + 0,2078 \cdot 1000 = 115,4 \text{ кДж}$$

4) По уравнению $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K = -2,3RT \lg K = -19,12T \lg K$ вычисляем $\lg K$, а затем константы равновесия при данных температурах:

$$\lg K_{298} = 30500/(19,12 \cdot 298) = 5,85; \quad K = 2,2 \cdot 10^5$$

$$\lg K_{1000} = -115400/(19,12 \cdot 1000) = -6,03; \quad K = 1 \cdot 10^{-6}$$

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что при 298 К реакция идет в сторону образования аммиака, а при 1000 К – в сторону его разложения. Следовательно, увеличение температуры приводит к снижению выхода аммиака. Тем не менее, синтез аммиака в промышленности проводят при 400 °С (673 К), так как при низких температурах очень мала скорость реакции. При этом для увеличения выхода аммиака повышают давление, которое способствует смещению равновесия вправо в соответствии с принципом Ле Шателье (см. ниже).

5. Принцип Ле Шателье

Состояние равновесия реакции зависит не только от природы взаимодействующих веществ, но и от внешних условий проведения обратимой реакции: температуры, давления, концентрации и др. Влияние внешних условий на состояние химического равновесия на качественном уровне определяется принципом Ле Шателье (1884 г).

Если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

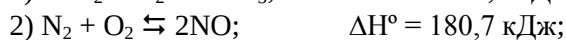
Рассмотрим, как влияет на состояние равновесия введение в систему реагентов, повышение температуры и давления.

Согласно принципу Ле Шателье, введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается.

Изменение давления влияет на состояние равновесия в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением объема системы: повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объема, а при понижении давления проявляется обратная зависимость.

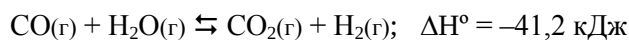
Повышение температуры вызывает смещение равновесия в направлении реакции, идущей с поглощением тепла, а понижение температуры действует в обратном направлении.

Пример 4. Определите, в каком направлении смещается равновесие с повышением температуры и давления следующих реакций (все вещества – газы):



Решение. При повышении температуры равновесие эндотермических реакций 2 и 3 смещается в сторону образования продуктов (вправо), а экзотермических (1 и 4) – в сторону образования реагентов (влево). Реакции 1, 3 и 4 протекают с уменьшением количества газообразных продуктов и, следовательно, с уменьшением объема, поэтому при повышении давления их равновесие смещается в сторону продуктов. Реакция 2 протекает без изменения объема системы (количество продукта равно общему количеству реагентов), поэтому на состояние её равновесия изменение давления не влияет.

Пример 5. Определите, в какую сторону смещается равновесие реакции:



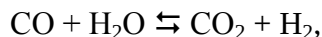
а) при повышении температуре, б) понижении давления, в) поглощении паров воды адсорбентом?

Решение. Здесь прямая реакция – экзотермическая, а обратная, согласно постулату Лавуазье–Лапласа, эндотермическая, поэтому при повышении температуры равновесие в этой системе смещается в сторону образования реагентов. Все вещества в этой реакции – газы, и их количество в левой и правой

частях уравнения одинаковое, следовательно, объём в этой системе при протекании как прямой, так и обратной реакции остаётся постоянным. Поэтому понижение давления на состояние равновесия не влияет. Вода в этой реакции является реагентом, поглощение адсорбентом приводит к уменьшению её концентрации, поэтому для ослабления этого воздействия (восстановления концентрации паров воды) равновесие в этой системе смещается в сторону образования реагентов.

6. Задания для самостоятельной работы

1. Определите равновесные концентрации CO , H_2 и паров воды в обратимой химической реакции:



если исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны и составляют 0,03 моль/л, а равновесная концентрация CO_2 равна 0,01 моль/л. Вычислить также константу равновесия реакции.

Ответ. 0,02 моль/л (CO); 0,02 моль/л (H_2); 0,01 моль/л (H_2O); 0,25 (константа равновесия).

2. Для реакции: $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{г})$ константа равновесия при некоторой температуре равна 1. Определите состав в объёмных процентах равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из трех моль водорода и двух моль брома.

Ответ. 36% (H_2), 16% (Br_2), 48% (HBr)

3. Пентахлорид фосфора разлагается по обратимой реакции: $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$. При некоторой температуре константа равновесия реакции равна 125. Сколько процентов PCl_5 разлагается при этой температуре, если исходная концентрация этого вещества равна 0,3 моль/л.

Ответ. 99,76 %

4. По термодинамическим данным вычислите константу равновесия реакции разложения воды при 500 К и при 1000 К и сделать вывод о влиянии температуры на состояние равновесия. Согласуется ли он с принципом Ле Шателье?

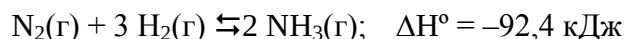
Ответ. $1,2 \cdot 10^{-46}$ (500 К); $2,3 \cdot 10^{-24}$ (1000 К)

5. Определите направление смещения равновесия реакций:



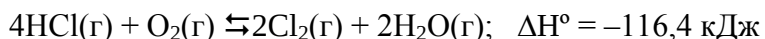
при повышении температуры и при понижении давления.

6. Промышленное получение аммиака проводится по обратимой реакции:



Проанализируйте влияние различных воздействий на направление смещения равновесия этой реакции: а) повышение и понижение температуры; б) повышение и понижение давления; в) повышение и понижение концентрации азота, водорода, аммиака; г) введение катализатора; д) введение сорбента – поглотителя аммиака, водорода, азота; е) введение инертного газа.

7. Определите, какие воздействия на обратимую реакцию:



приведут к смещению ее равновесия: а) в сторону реагентов; б) в сторону продуктов реакции?

МОДУЛЬ III. РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Лекции 9 и 10

На этих лекциях изучается материал по трём темам: 9 (Способы выражения концентрации растворов), 10 (Образование и свойства растворов) и 11 (Реакции в растворах электролитов).

Тема 9. Способы выражения концентрации растворов

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(72). Знать названия, обозначения, определения и соответствующие определения формулы шести способов выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная, эквивалентная, титр, моляльность и мольная доля.
 - 2.(73). Проводить расчеты на переход от одного способа выражения концентрации к другому.
 - 3.(74). Проводить расчеты параметров раствора (концентрация, масса, объем, плотность), полученного методом растворения чистого вещества (твердого, жидкого, газообразного), разбавления водой данного раствора или выпариванием воды из раствора.
 - 4.(75). Вычислять концентрацию раствора, получаемого смешиванием двух растворов с известной концентрацией.
 - 5.(76). Вычислять массу вещества или объем раствора, необходимые для проведения реакции с другим раствором и массу (объем) вещества полученную при проведении данной реакции.
 - 6.(77). Знать закон эквивалентов для реакций в растворах, вычислять концентрацию раствора кислоты или щелочи по результатам основно-кислотного титрования.
 - 7.(78). Проводить вычисления, связанные с коэффициентом растворимости вещества.
- По этой теме проводится практическое занятие и лабораторная работа.

Тема 10. Образование и свойства растворов

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(79). Знать сущность химической теории растворения, проводить вычисления, связанные с энтальпией растворения и гидратацией вещества.
- 2.(80). Приводить примеры растворов неэлектролитов, вычислять свойства растворов неэлектролитов: понижение давления пара, повышение и понижение температур кипения и замерзания, осмотическое давление.
- 3.(81). Вычислять молекулярную массу неэлектролита по температурам кипения и замерзания его раствора.
- 4.(82). Приводить примеры растворов электролитов, объяснять механизм их электролитической диссоциации, записывать схемы диссоциации кислот, оснований, солей (средних, кислых, основных).
- 5.(83). Объяснять смысл константы и степени диссоциации электролита, уметь записывать выражения для константы диссоциации слабых электролитов.
- 6.(84). Знать закон разбавления Оствальда и проводить по нему расчеты.
- 7.(85). Вычислять водородный показатель растворов сильных и слабых электролитов.
- 8.(86). По справочным значениям произведения растворимости вычислять концентрацию насыщенного раствора данного малорастворимого вещества и объем воды, необходимый для растворения данной массы малорастворимого вещества.

Тема 11. Реакции в растворах электролитов

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

- 1.(87). Записывать в молекулярном и ионном виде уравнения ионообменных реакций с участием и образованием нерастворимого вещества, газа, слабого электролита, перевода кислых и основных солей в нормальные.
- 2.(88). Устанавливать направление ионообменной реакции, если в левой и правой частях её уравнения имеются нерастворимые вещества или слабые электролиты.
- 3.(89). Определять по формуле соли тип её гидролиза и среду её раствора.
- 4.(90). Записывать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей.
- 5.(91). Сравнивать соли по полноте их гидролиза (без расчетов).
- 6.(92). Устанавливать, что происходит с гидролизом данной соли (усиление, ослабление, изменений нет) при разбавлении раствора и введении в её раствор других веществ.

7.(93). Вычислять водородный показатель раствора соли, если известна концентрация H^+ - или OH^- - ионов в этом растворе; вычислять концентрацию H^+ - и OH^- -ионов в растворах солей, если известен водородный показатель этих растворов.

Содержание лекции 9.

1. Дисперсные системы и растворы
2. Химическая теория растворов
3. Термодинамика растворения
4. Концентрация растворов
5. Растворимость веществ
6. Произведение растворимости
7. Растворы неэлектролитов
 - 7.1. Идеальный раствор
 - 7.2. Осмос и осмотическое давление
 - 7.3. Давление пара
 - 7.4. Температуры кипения и замерзания

Химия растворов является теоретической основой аналитической химии, галургии (производство солей), гидрометаллургии (получение металлов). В растворах осуществляется синтез и анализ большинства неорганических соединений, и даже классификация веществ основана на их свойствах в водных растворах. Все важнейшие биологические системы, такие как цитоплазма, кровь, лимфа и другие, являются водными растворами солей, белков, углеводов, липидов. Большинство биохимических реакций в живых организмах протекают в растворах. Поэтому растворы представляют особый, межпредметный интерес для химии, биологии, физиологии, медицины и других областей науки, техники и технологии.

1. Дисперсные системы и растворы

Смешивание двух или более веществ может сопровождаться: 1) химической реакцией между ними с образованием совершенно новых веществ; 2) образованием механической неоднородной смеси, которая легко разделяется на исходные вещества; 3) образованием раствора.

В отличие от механической смеси, раствор однороден, т.е. его состав по всему объему одинаков. Таким образом, *раствор – это однородная система из двух или более компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.* Это первое определение растворов.

Раствор можно рассматривать как **дисперсную систему**. Такие системы часто встречаются в природе и в технике. *Дисперсными называются системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) в виде очень мелких частиц равномерно распределено в другом (дисперсионная среда).* Например, мелкие капли воды в воздухе образуют облака и туман, капли жира в воде – эмульсию, а твёрдые частицы в воде – суспензию. Раствор – это тоже дисперсная система, только растворённое вещество в ней раздроблено до молекул или ионов. Дисперсные системы постепенно разделяются на свои составные части (расслаиваются). Но растворы на составные части не разделяются: при постоянных внешних условиях они сохраняют свой однородный состав постоянным при сколь угодно долгом хранении.

2. Химическая теория растворов

В XIX столетии растворы считались физическими смесями, в которых отсутствуют какие-либо взаимодействия между растворителем и растворённым веществом. Д.И. Менделеев разработал (1887) **химическую теорию растворов**, которая рассматривает процесс образования растворов как химическое взаимодействие растворителя с растворяемым веществом. Продуктами этого взаимодействия являются особые соединения – **гидраты** (для водных растворов) или **сольваты** (для неводных растворов), которые отличаются от обычных соединений неопределённостью своего состава. Д.И. Менделеев дал следующее определение раствора, которое сохраняет свое значение и в настоящее время.

Растворы представляют жидкие диссоционные системы, образованные частицами растворителя и растворенного вещества и тех неопределенных, но экзотермических соединений, которые образуются между ними.

Какие же соединения образуются при растворении, и почему их состав неопределенный?

Растворы подразделяются на **неэлектролиты**, которые не проводят электрический ток, и **электролиты**, которые являются проводниками тока. В растворах неэлектролитов растворенное вещество находится в виде молекул, а в растворах электролитов – в виде ионов. Молекулы и ионы образуют соединения с растворителем по донорно-акцепторному механизму, за счет водородных связей и межмолекулярного взаимодействия, поэтому состав образующихся сольватов неопределенный. Например, при растворении солей в воде образуются катионогидраты и анионогидраты. В катионогидратах ближайшие 4–6 молекул воды связаны с катионом донорно-акцепторным взаимодействием и образуют аквакомплексы, а к ним присоединяется множество других молекул H_2O водородными связями и за счет межмолекулярного взаимодействия.

Молекулы воды связаны с катионами и анионами так прочно, что эти связи не разрушаются при кристаллизации солей, поэтому многие соли кристаллизуются (выпадают в осадок из растворов) в виде **кристаллогидратов**: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

3. Термодинамика растворения

Растворение является совокупностью трех процессов: 1) перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор (**фазовый переход**); 2) химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем (**гидратация**); 3) распределения гидратов по всему объему раствора (**диффузия**).

Энтальпия диффузии незначительна, поэтому её можно не учитывать. Фазовый переход всегда сопровождается поглощением тепла ($\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$), а гидратация – выделением ($\Delta H_{\text{гидр}} < 0$). Энтальпия растворения равна сумме энтальпий этих процессов:

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{ф.п}} + \Delta H_{\text{гидр}}$$

Если в воде растворяются газы или жидкости, то энтальпия фазового перехода меньше энтальпии гидратации и растворение сопровождается выделением тепла (**экзотермическое растворение**). Если же растворяются кристаллические вещества, то на их разрушение требуется значительная энергия (энергия кристаллической решетки), которая больше энтальпии гидратации, и в этом случае процесс растворения сопровождается поглощением тепла (**эндотермическое растворение**).

Пример 1. При растворении 10 г гидроксида натрия в 250 г воды температура повысилась на 9,7 К. Определите энтальпию растворения NaOH , принимая удельную теплоемкость раствора равной удельной теплоемкости воды (4,18 Дж/(г·К)).

Решение. 1) Находим массу (m) раствора (260 г) и вычисляем количество поглощенной этим раствором теплоты (Q) при повышении температуры на 9,7 К:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 260 \cdot 4,18 \cdot 9,7 = 10542 \text{ Дж} = 10,542 \text{ кДж}$$

2) Пересчитывая полученную величину на 1 моль NaOH (молярная масса равна 40 г/моль), получаем энтальпию растворения, которую берем со знаком минус, так как тепло выделяется:

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = -\frac{Q \cdot m}{M} = -\frac{10,542 \cdot 10}{40} = -42,168 \text{ кДж/моль} \approx -42,17 \text{ кДж/моль}$$

Пример 2. При растворении 52 г безводного BaCl_2 выделяется 2,16 кДж, а при растворении 244 г кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в таком же объеме воды) поглощается 18,49 кДж. Определите энтальпию гидратации хлорида бария.

Решение. 1) Молярная масса безводного BaCl_2 равна 208 г/моль, а кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 244 г/моль. Если при растворении 52 г выделяется 2,16 кДж, то при растворении одного моля (208 г) – в четыре раза больше, т.е. 8,64 кДж. Таким образом, энтальпия растворения безводной соли

$$\Delta H_{\text{р-ния}}(\text{BaCl}_2) = -8,64 \text{ кДж/моль.}$$

2) Энтальпия растворения равна сумме энтальпий фазового перехода и гидратации. Энтальпия фазового перехода известна из условия задачи (18,49 кДж/моль). Вычисляем энтальпию гидратации:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - \Delta H_{\text{ф.п}} = -8,64 - 18,49 = -27,13 \text{ кДж/моль}$$

Энтропия растворения вещества складывается из значений энтропии фазового перехода, гидратации и диффузии.

При растворении газов энтропия уменьшается на стадиях фазового перехода и гидратации, но увеличивается за счет диффузии. В целом энтропия при растворении газов уменьшается.

При растворении твердых веществ фазовый переход и диффузия сопровождаются увеличением энтропии, которое намного превышает уменьшение энтропии при гидратации. В целом энтропия при растворении твердых веществ увеличивается.

Растворение жидкостей сопровождается также увеличением энтропии, так как их структура ближе к структуре кристаллов, нежели газов.

Образование раствора происходит самопроизвольно, следовательно, энергия Гиббса процесса растворения отрицательна:

$$\Delta G_{\text{р-ния}} = \Delta H_{\text{р-ния}} - T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}} < 0$$

Растворение твердых веществ идет самопроизвольно, несмотря на положительное значение энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{р-ния}} > 0$), так как возрастание энтропии велико и энтропийный фактор ($T \cdot \Delta S_{\text{р-ния}}$) превышает энтальпийный ($\Delta H_{\text{р-ния}}$).

До тех пор, пока $\Delta G_{\text{р-ния}} < 0$, раствор является **ненасыщенным**. Но по мере возрастания концентрации раствора изменение энтропии уменьшается, и энтропийный фактор становится равным энтальпийному. Наступает состояние равновесия, при котором $\Delta G_{\text{р-ния}} = 0$. Такой раствор называется **насыщенным**. Состояние насыщенного раствора является динамическим: одновременно происходит и растворение, и кристаллизация вещества, только скорости этих процессов равны.

При охлаждении насыщенных растворов иногда образуются **пересыщенные** растворы, которые неустойчивы и очень легко переходят в равновесное состояние. На рис. 1 схематически показано образование ненасыщенного, насыщенного и пересыщенного растворов.

Рис. 1. Схема образования ненасыщенного (1), насыщенного (2) и пересыщенного (3) растворов

(Этот схематический рисунок студенты рисуют самостоятельно)

Когда оба фактора процесса растворения – энтальпийный и энтропийный – способствуют получению отрицательного значения энергии Гиббса, т.е. когда $\Delta H_{\text{р-ния}} < 0$, а $\Delta S_{\text{р-ния}} > 0$, то состояние насыщения не наступает. Вещества, не образующие насыщенных растворов, называются **неограниченно растворимыми**. Это серная, фосфорная, хлорная и некоторые другие кислоты.

4. Концентрация растворов

Важнейшей характеристикой раствора является относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя, которое называется **концентрацией раствора**.

Концентрация – физическая величина (размерная или безразмерная), определяющая количественный состав раствора, смеси или расплава.

Известно шесть основных способов выражения концентрации: массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльность, титр и молярная доля.

1. **Массовой долей растворенного вещества** называется отношение его массы к массе раствора. Массовая доля обозначается символом ω . Формула (при выражении в процентах):

$$\omega = \frac{m(B)}{m_p} \cdot 100$$

2. **Молярной концентрацией растворенного вещества** называется отношение его количества к объему раствора, выраженному в литрах. Символ – c (строчная русская буква «эс»), единица измерения – моль/л. Формула:

$$C = \frac{n(B)}{V_p}$$

Часто встречается обозначение молярной концентрации символом C (прописная русская «эс») и C_M . Не рекомендуется называть этот способ термином «молярность», так как его по созвучию можно спутать с термином «моляльность». Для сокращенного обозначения единицы измерения молярной концентрации широко используется символ M : $c = 1 M$ – одномолярный раствор, $c = 0,1 M$ – децимолярный раствор, $c = 0,2 M$ – двудецимолярный раствор и т.д.

3. **Молярной концентрацией эквивалента растворенного вещества** называется отношение количества эквивалентных масс этого вещества к объему раствора, выраженному в литрах. Символ – $C_{эк}$, единица измерения моль эк/л. Формула:

$$C_{эк} = \frac{n_{эк}(B)}{V_p}$$

Часто встречается термин «эквивалентная концентрация». Для сокращенного обозначения единицы измерения можно использовать символ n (строчная русская «эн»): $C_{эк} = 1 n$ – однонормальный раствор, $C_{эк} = 0,1 n$ – децинормальный раствор и т.д.

4. **Моляльностью растворенного вещества** называется отношение его количества к массе растворителя, выраженной в килограммах. Символ C_m , единица измерения – моль/кг H_2O (если растворитель – вода). Формула:

$$C_m = \frac{m(B)}{m_p}$$

Часто встречается термин «моляльность раствора». Не рекомендуется использовать термин «моляльная концентрация», т.к. его по созвучию можно спутать с термином «молярная концентрация».

5. **Титром вещества в растворе** называется отношение массы растворенного вещества, выраженной в граммах, к объему раствора, выраженному в миллилитрах. Символ – T , единица измерения – г/мл. Формула:

$$T = \frac{m(B)}{V_p}$$

6. **Молярной долей вещества в растворе** называется отношение его количества к общему количеству веществ в растворе. Символ – χ (греческая «хи»), безразмерная величина. Формула:

$$\chi = \frac{n(B)}{n_B + n_s}$$

Эту концентрацию часто называют термином «молярная доля» и обозначают символом N .

Кроме рассмотренных шести способов, имеется еще один способ выражения концентрации растворов, который полезно знать изучающим химию: объемная доля.

Объемной долей растворенного вещества называется отношение объема этого вещества к объему раствора. Символ ϕ (греческая «фи»), выражается в процентах. Формула:

$$\phi = \frac{V(B)}{V_p} \cdot 100$$

Этим способом выражают состав растворов, в которых растворенное вещество является жидким, например, водных растворов спирта, глицерина, этиленгликоля и т.д.

Плотность раствора отличается от плотности растворителя. Растворы соединений, молярная масса которых больше молярной массы воды (18 г/моль), имеют плотность больше плотности воды, причем с увеличением концентрации растворов их плотность увеличивается. Но если молярная масса растворенного вещества меньше, чем воды, то плотность раствора меньше плотности воды, и с увеличением концентрации она уменьшается. Взаимосвязь плотности и концентрации раствора выражается в виде справочных таблиц.

С концентрацией растворов связано много различных расчётов, которые проводятся не только в химии и химической технологии, но и в других областях техники, в которых применяются растворы.

Пример 3. В 1 л воды растворено 160 г NaOH. Выразите всеми способами концентрацию раствора, плотность которого равна 1150 кг/м³.

Решение. При решении имеем в виду, что молярная масса и молярная масса эквивалента NaOH одинаковы и равны 40 г/моль, молярная масса воды равна 18 г/моль, объем 1 л – это 1000 мл, масса одного литра воды равна 1 кг (или 1000 г), а плотность 1150 кг/м³ – это 1,15 г/мл.

1) Определяем массу полученного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaOH}) = 1000 + 160 = 1160 = 11,16 \text{ кг}$$

2) Находим объем раствора: $V = \frac{m}{\rho} = \frac{1160}{1,15} = 1008,7 \text{ мл}$

3) Вычисляем количества воды и гидроксида натрия в растворе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}; \quad n(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{160}{40} = 4,00 \text{ моль}$$

4) Определяем массовую долю растворенного вещества:

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m} \cdot 100 = \frac{160}{1160} \cdot 100 = 13,8 \%$$

5) Находим молярную и эквивалентную концентрацию раствора:

$$C = C_{\text{эк}} = \frac{n(\text{NaOH})}{V} = \frac{4,00}{1,0087} = 3,9655 \text{ моль/л}$$

6) Вычисляем моляльность раствора: $C_m = \frac{n(\text{NaOH})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,00}{1} = 4,00 \text{ моль / кг H}_2\text{O}$

7) Определяем титр: $T = \frac{m(\text{NaOH})}{V} = \frac{160}{1008,7} = 0,15862 \text{ г / мл}$

8) Находим мольную долю гидроксида натрия:

$$N(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,00}{4,00 + 55,56} = \frac{4,00}{59,56} = 0,067$$

9) Находим мольную долю воды

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{55,56}{55,56 + 4,00} = \frac{55,56}{59,56} = 0,933$$

Пример 4. Какие объемы воды и 40%-го раствора гидроксида натрия плотностью 1430 кг/м³ потребуются для приготовления 400 мл двумолярного раствора этой щелочи?

Решение. 1) Вычисляем массу NaOH, которая должна содержаться в 400 мл двумолярного раствора этой щелочи:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot 40 \cdot 400}{1000} = 32 \text{ г}$$

2) Находим массу 40%-го раствора, содержащего 32 г NaOH: $m = \frac{32}{0,4} = 80 \text{ г}$

3) Вычисляем объем раствора: $V(\text{NaOH}) = \frac{80}{1,43} = 56 \text{ мл}$

4) Находим объем воды: $V(\text{H}_2\text{O}) = 400 - 56 = 344 \text{ мл}$

Пример 5. Какой объем 10%-й серной кислоты ($\rho = 1066 \text{ кг/м}^3$) потребуется для взаимодействия со 100 мл 13,7%-го раствора карбоната натрия Na_2CO_3 плотностью 1145 кг/м^3 ?

Решение. 1) Масса 100 мл раствора Na_2CO_3 равна 114,5 г. Определяем массу карбоната натрия в этом растворе:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 114,5 \cdot 0,137 = 15,68 \text{ г}$$

2) Записываем уравнение реакции и рассчитываем массу серной кислоты, взаимодействующую с 15,68 г карбоната натрия:



$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{106 \cdot 98}{15,68} = 66,25 \text{ г}$$

3) Вычисляем массу и объем 10%-й серной кислоты:

$$m = \frac{66,25 \cdot 100}{10} = 662,5 \text{ г}; \quad V = \frac{662,5}{1,066} = 621,5 \text{ мл}$$

5. Растворимость веществ

Растворимостью вещества называется *его свойство растворяться в том или ином растворителе*. Мерой этого свойства является концентрация насыщенного раствора, которая может быть выражена одним из шести рассмотренных способов. В этом случае, независимо от способа выражения, растворимость вещества обозначается символом s , например:

$$s(\text{NaCl}) = 26,3 \% = 5,4 \text{ М} = 0,316 \text{ г/мл}$$

Часто растворимость твердых веществ выражают числом массовых единиц (г, кг), необходимых для насыщения 100 массовых единиц растворителя. Это число называется **массовым коэффициентом растворимости**, его символ – k_m , единица измерения – $\text{кг/100 кг H}_2\text{O}$ или $\text{г/100 г H}_2\text{O}$, которая в химических текстах обычно не указывается. Например, массовый коэффициент растворимости хлорида натрия в воде при 20°C равен $35,9 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$; соответствующая запись должна быть такой: $k_m(\text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}) = 35,9$.

Растворимость вещества в первую очередь зависит от его состава, строения и свойств, а также от состава, строения и свойств растворителя. Она зависит также от внешних условий (от температуры и давления) и от присутствия в растворе других растворенных веществ. Общей теории растворимости нет, но некоторые закономерности на качественном уровне объяснимы.

Еще в период алхимии было установлено правило: *подобное растворяется в подобном*, т.е. ионные и полярные соединения растворимы в полярных растворителях, например, соли в воде, а неполярные соединения – в неполярных растворителях, например, бензол в ацетоне.

Растворимость вещества увеличивается при образовании между ним и растворителем водородной связи (спирт, сахар, фтороводород, серная кислота, фосфорная кислота, аммиак в воде).

При значении коэффициента растворимости k_m более $1 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ вещество называется растворимым (Р), менее $0,01 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ – нерастворимым (Н), от $0,01$ до $1 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ – малорастворимым (М). Вещества с неограниченной растворимостью обозначаются символом ∞ .

Пример 6. При растворении 360 г хлорида натрия в одном литре воды при 20°C образовался насыщенный раствор плотностью $1,2 \text{ кг/л}$. Вычислите коэффициент растворимости хлорида натрия, его массовую долю в насыщенном растворе и молярную концентрацию насыщенного раствора.

Решение. 1) Масса одного литра воды равна 1 кг (или 1000 г). Если в одном литре воды растворяется 360 г вещества, то в 100 г – $36,0 \text{ г}$. Следовательно, коэффициент растворимости NaCl в воде при температуре 20°C равен $36,0$.

2) Масса насыщенного раствора равна 1360 г, масса соли в нем 360 г, поэтому массовая доля хлорида натрия в насыщенном растворе равна:

$$\omega = \frac{360}{1360} \cdot 100 = 26,5 \%$$

3) Объем получаемого насыщенного раствора составляет $1,36:1,2 = 1,13$ л. Молярная масса NaCl равна 58,5 г/моль, следовательно, количество хлорида натрия в растворе равно $360:58,5 = 6,15$ моль. Вычисляем молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{6,15}{1,13} = 5,44 \text{ моль / л}$$

Пример 7. Коэффициент растворимости нитрата калия при 60 °С равен 110. Какая масса этого вещества растворится при данной температуре в 500 мл воды и чему равна масса получаемого насыщенного раствора?

Решение. Масса 500 мл воды составляет 500 г. Коэффициент растворимости (110) показывает массу вещества, которая растворится в 100 г воды, следовательно, в 500 г воды растворится 550 г KNO₃. Масса полученного насыщенного раствора будет равна 1050 г (или 1,05 кг).

Растворимость газов выражают в мл газа (объем газа приведен к нормальным условиям), растворяющихся в 100 г воды. Эта величина называется **объемным коэффициентом растворимости газа**, символ – **k_v**, единица измерения – мл/100 г H₂O.

Пример 8. Растворимость хлора в воде при 20 °С равна 300 мл газа в 100 г воды. Чему равна массовая доля Cl₂ в насыщенном при этой температуре хлорной воде?

Решение. 1) При любой температуре растворимость газа выражается объемом, приведенным к нормальным условиям. Поэтому вначале вычисляем массу хлора в растворе, имея в виду, что молярная масса хлора равна 71 г/моль:

$$m = nM = \frac{VM}{Vm} = \frac{300 \cdot 71}{22400} = 0,95 \text{ г}$$

2) Масса раствора составляет $100 + 0,95 = 100,95$ г, следовательно, массовая доля хлороводорода в нем равна:

$$\omega = \frac{0,95}{100,95} \cdot 100 = 0,94\%$$

Растворимость газов выражают также безразмерным числом, которое показывает, *сколько объемов газа растворяется в одном объеме растворителя при нормальном давлении*. Это число называется **коэффициентом абсорбции газа**; символ – **a**. Так, коэффициент абсорбции хлороводорода водой при 0 °С равен 505; это означает, что в литре воды растворяется 505 л HCl, что позволяет рассчитать массовую долю хлороводорода в насыщенном растворе при 0 °С (45 %).

Пример 9. Коэффициент абсорбции сероводорода в воде при 20 °С равен 2,6. Чему равна массовая доля H₂S в насыщенном растворе сероводородной воды (сероводородной кислоты) при 20 °С, и молярная концентрация раствора, плотность которого близка 1?

Решение. 1) Объем газа, который указывается коэффициентом абсорбции, приведен к нормальным условиям, поэтому вначале вычисляем массу растворенного сероводорода (M = 34 г/моль):

$$m(H_2S) = \frac{VM}{Vm} = \frac{2,6 \cdot 34}{22,4} = 3,95 \text{ г}$$

2) Масса одного литра воды равна 1000 г, масса раствора равна $1000 + 3,95 = 1003,95$ г; находим массовую долю H₂S в растворе:

$$\omega = \frac{3,95}{1003,95} \cdot 100 = 0,39\%$$

3) Если плотность раствора близка единице, то объем раствора равен одному литру; исходя из этого, вычисляем молярную концентрацию раствора:

$$C_M = \frac{m(H_2S)}{M(H_2S) \cdot V} = \frac{3,95}{34 \cdot 1} = 0,116 \text{ моль / л}$$

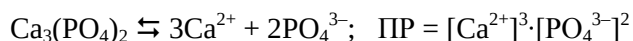
Растворимость веществ зависит от температуры. Растворимость твердых веществ, растворяющихся с поглощением тепла, при повышении температуры увеличивается, а для тех веществ, которые растворяются с выделением тепла, – уменьшается. Растворимость газообразных веществ уменьшается при повышении температуры (при кипячении воды из неё улетучиваются все растворённые газы) и увеличивается при повышении давления.

6. Произведение растворимости

Растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ характеризуется **произведением растворимости (ПР)**, которое равно безразмерному числу, получаемому при перемножении молярных концентраций ионов, на которые распадается данное вещество при растворении, в степенях, равных числу ионов в формуле вещества. Произведение растворимости – справочная величина. По справочным значениям ПР можно определить растворимость вещества, вычислить объём воды, необходимый для растворения данной массы вещества, найти условия образования или растворения осадка и т.д.

Пример 10. Вычислите растворимость в моль/л ортофосфата кальция, произведение растворимости которого равно $2 \cdot 10^{-29}$.

Решение. 1) Записываем схему диссоциации ортофосфата кальция и выражение произведения растворимости:



2) Растворимость ортофосфата кальция в моль/л обозначим x . В этом случае

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x, \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2x, \quad \text{ПР} = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5$$

Отсюда находим x :

$$x = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 0,75 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Пример 11. Произведение растворимости хлорида серебра $1,8 \cdot 10^{-10}$. Вычислите объём воды, который потребуется для растворения одного грамма этого вещества.

Решение. 1) Записываем схему диссоциации хлорида серебра и выражение произведения растворимости:



2) Растворимость хлорида серебра обозначим x ; в этом случае

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x, \quad \text{ПР} = x^2; \quad x = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3) Молярная масса хлорида серебра равна 143,3 г/моль; вычисляем растворимость (s) хлорида серебра в г/л:

$$s = M \cdot x = 143,3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

4) Находим объём воды, необходимый для растворения одного грамма хлорида серебра:

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{s} = \frac{1}{1,86 \cdot 10^{-3}} = 537,6 \text{ л}$$

Малорастворимые и практически нерастворимые вещества выпадают в осадок, если произведение концентраций их ионов (в степенях, равных числу ионов в формуле вещества) больше величины ПР, и растворяются, если это произведение меньше величины ПР.

Пример 12. Выпадает ли осадок фторида бария ($\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-6}$) при смешивании одинаковых объёмов сантимолярных растворов нитрата бария и фторида калия?

Решение. 1) При смешивании одинаковых объёмов данных растворов объём увеличивается в два раза, а концентрации ионов Ba^{2+} и F^- в два раза уменьшаются и становятся равными $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2) Фторид бария при растворении диссоциирует по схеме:



поэтому его произведение растворимости выражается формулой

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

Вычисляем произведение концентраций ионов Ba^{2+} и F^- в растворе после смешивания данных растворов:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^2 = 1,25 \cdot 10^{-7}$$

Полученная величина меньше произведения растворимости фторида бария, следовательно, в этом случае BaF_2 в осадок не выпадает.

7. Растворы неэлектролитов

7.1. Идеальный раствор

Для количественного описания общих свойств растворов используется модель **идеального раствора**. *Идеальным называется раствор, в котором все частицы имеют одинаковую энергию межмолекулярного взаимодействия и одинаковые размеры и образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объёма.*

Все растворы обладают некоторыми свойствами, которые не зависят от природы растворённого вещества и зависят только от концентрации: диффузия и осмос, давление пара, температура кипения и замерзания. Эти свойства называются **коллигативными**. Теоретическое описание этих свойств с высокой точностью возможно лишь для идеального раствора.

К свойствам идеального раствора наиболее близки разбавленные растворы неэлектролитов. В растворах неэлектролитов растворённое вещество находится в виде молекул – нейтральных частиц, которые *не проводят* электрический ток. Такие растворы образуются при растворении в воде одноатомных газов и газов с неполярной ковалентной связью в молекулах, а также многих органических соединений (спирты, сахар, формалин и т.д.).

7.2. Осмос и осмотическое давление

Раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворённого вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объёму раствора. Процесс самопроизвольного распределения вещества по всему предоставленному ему объёму называется диффузией. В ходе диффузии возрастает энтропия, поскольку беспорядочность распределения частиц в растворе увеличивается по сравнению с исходным состоянием. Возрастание энтропии является причиной самопроизвольного протекания процесса диффузии, его движущей силой.

Можно создать условия, при которых диффузия идёт только в одном направлении. Для этого раствор и растворитель необходимо разделить плёнкой, через которую проходят молекулы растворителя, но не проходят частицы растворённого вещества. Такая плёнка называется **полупроницаемой** перегородкой; полупроницаемые перегородки существуют в природе, а также их получают искусственно. В этом случае возможна только односторонняя диффузия растворителя в раствор. Процесс односторонней диффузии растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**.

Если взять стеклянную трубку, перекрытую с одного конца полупроницаемой перегородкой, заполнить часть трубки раствором и опустить её в сосуд с водой, то вследствие осмоса вода из сосуда диффундирует в трубку с раствором. По мере диффузии воды объём раствора в трубке и давление на перегородку со стороны раствора увеличиваются. Таким образом, возникает гидростатическое давление столба жидкости высотой h , препятствующее диффузии растворителя в раствор. При некотором давлении наступает равновесие: сколько воды проходит в раствор, столько же выталкивается обратно увеличившимся давлением. Равновесное давление раствора, препятствующее диффузии растворителя через перегородку, называется **осмотическим давлением**. Схема возникновения осмотического давления приведена на **рис. 2**.

Рис. 2. Схема возникновения осмотического давления
(Этот схематический рисунок студенты рисуют самостоятельно)

Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления (π) от молярной концентрации (C) и температуры (T) выражается уравнением (Вант-Гофф, 1887):

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T$$

Молярная концентрация C_M равна отношению количества растворённого вещества n к объёму раствора V , а количество вещества равно его массе, поделённой на молярную массу M . Поэтому уравнение Вант-Гоффа можно записать в таком виде:

$$\pi = \frac{mRT}{MV} \quad \text{или} \quad \pi V = \frac{m}{M} RT$$

Последнее уравнение является уравнением состояния идеального газа. Следовательно, *осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворённое вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объём раствора* (осмотический закон Вант-Гоффа).

Осмотическое давление – это большое давление. Например, в одном литре одномолярного раствора неэлектролита находится один моль растворённого вещества. Это количество вещества в виде газа при нормальных условиях заняло бы объём 22,4 л. Это означает, что осмотическое давление одномолярного раствора неэлектролита в 22,4 раза больше нормального атмосферного давления, то есть оно равно 2262,4 кПа.

Осмоз играет важную роль в росте и развитии растений и животных, т.к. процессы обмена и усвоения питательных веществ осуществляются благодаря осмосу. В научных исследованиях осмотическое давление измеряют для определения молярных масс растворённых веществ.

При внешнем давлении, большем осмотического, наблюдается **обратный осмос**, т.е. диффузия через полупроницаемую перегородку молекул растворителя. Обратный осмос применяется в технике для очистки сточных вод и для регенерации дорогостоящих растворителей.

Пример 13. Определите осмотическое давление при 17 °C раствора, в 500 мл которого содержится 17,1 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Молярная масса сахара равна 342 г/моль, температура раствора равна 290 К. Осмотическое давление раствора вычисляем по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T = \frac{17,1 \cdot 8,314 \cdot 290}{342 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 241106 \text{ Па} \approx 241 \text{ кПа}$$

Пример 14. Для определения неизвестного одноатомного спирта взяли 11,5 г этого вещества, растворили в воде, объём довели до 500 мл и измерили осмотическое давление полученного раствора, которое оказалось равным 1218 кПа. Установите формулу спирта.

Решение. Из уравнения Вант-Гоффа выражаем и вычисляем молярную массу неэлектролита:

$$M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{11,5 \cdot 8,314 \cdot 293}{1218000 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 46 \text{ г/моль}$$

Среди одноатомных спиртов молярную массу 46 г/моль имеет этиловый спирт.

7.3. Давление пара

При любой температуре идет испарение жидкости. В закрытых сосудах одновременно с испарением идет обратный процесс – конденсация. В состоянии равновесия, когда скорости процессов испарения и конденсации равны, пар над жидкостью называется **насыщенным**. Его давление характеризует **летучесть** жидкости: чем выше давление насыщенного пара над жидкостью, тем более она летуча. Например, давление насыщенного пара при 20 °C над водой равно 2337 Па, ртутью – 0,173 Па, спиртом – 5866 Па, ацетоном – 24227 Па. Это означает, что спирт и ацетон более летучие, а ртуть – менее летучая, чем вода, жидкости.

При нагревании жидкостей давление насыщенного пара над ними увеличивается. Например, давление насыщенного пара над водой (Па) равно: 610,7 (0 °C), 1227 (10 °C), 2337 (20 °C), 7334 (40 °C), 19920 (60 °C), 43360 (80 °C), 101325 (100 °C). Температура, при которой давление

насыщенного пара становится равным атмосферному давлению (101325 Па), является температурой кипения жидкости; для воды она равна 100 °С (373,15 К).

Давление насыщенного пара над раствором (Р) складывается из парциальных давлений растворителя (p_1) и растворённого вещества (p_2):

$$P = p_1 + p_2$$

Парциальные давления паров компонентов смеси зависят от количественного состава смеси: согласно **закону Генри**, они пропорциональны их мольным долям (N) в смеси:

$$p_1 = P_1^0 \cdot N, \quad p_2 = P_2^0 \cdot N_2,$$

где P_1^0 и P_2^0 – давления насыщенных паров чистых растворителя и растворённого вещества; N_1 и N_2 – мольные доли растворителя и растворённого вещества в растворе.

Таким образом, давление насыщенного пара над раствором равно:

$$P = p_1 + p_2 = P_1^0 \cdot N_1 + P_2^0 \cdot N_2$$

Если растворённое вещество нелетучее (нелетучим считается вещество, температура кипения которого более чем на 150 К отличается от температуры кипения растворителя), то $P_2^0 = 0$ и $p_2 = 0$. В этом случае давление насыщенного пара над раствором равно парциальному давлению его летучего компонента – растворителя:

$$P = p_1 = P_1^0 \cdot N_1$$

Давление насыщенного пара над раствором (Р) меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (P_1^0). Если разность давлений обозначить ΔP , то после подстановок и математических преобразований можно получить следующие соотношения:

$$\Delta P = P_1^0 - P, \quad \Delta P = P_1^0 - P_1^0 \cdot N_1, \quad \Delta P = P_1^0 \cdot (1 - N_1), \quad \Delta P = P_1^0 \cdot N_2; \quad \frac{\Delta P}{P_1^0} = N_2$$

Таким образом, *понижение давления насыщенного пара над раствором пропорционально, а относительное понижение давления насыщенного пара равно мольной доле растворённого вещества.*

Эта закономерность, установленная французским химиком Раулем (1887) при изучении растворов неэлектролитов, называется **первым законом Рауля**.

Практическое значение первого закона Рауля состоит в том, что по давлению насыщенного пара, определяемого опытным путём, можно рассчитать мольную долю и молярную массу растворённого вещества.

Если количества растворённого вещества и растворителя обозначить n_1 и n_2 , то математическое выражение первого закона Рауля принимает следующий вид:

$$\Delta P = P_1^0 \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_2 – неизвестная величина.

В разбавленных растворах $n_1 \gg n_2$, поэтому $n_1 + n_2 \approx n_1$. Таким образом, для разбавленных растворов получаем упрощённые выражения для вычисления мольной доли и молярной массы растворённого вещества:

$$\Delta P = P_1^0 \frac{n_2}{n_1}; \quad n_2 = \frac{m}{M} = \frac{\Delta P \cdot n_1}{P_1^0}; \quad M = \frac{m \cdot P_1^0}{n_1 \cdot \Delta P}$$

Пример 15. Вычислите давление насыщенного пара над 4%-м водным раствором глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при 40 °С.

Решение. Принимаем массу раствора 100 г, тогда масса воды в нём составит 96 г, а глюкозы 4 г. Молярная масса воды равна 18 г/моль, а глюкозы 180 г/моль. Давление насыщенного пара над чистой водой при 40 °С равно 7374 Па (справочная величина).

1) Определяем количество воды (n_1) и глюкозы (n_2) и молярную долю глюкозы (N_2) в растворе:

$$n_1 = \frac{96}{18} = 5,333 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{4}{180} = 0,022 \text{ моль}; \quad N_2 = \frac{0,022}{5,333} = 0,004$$

2) Вычисляем величину понижения давления пара над раствором:

$$\Delta P = 7374 \cdot 0,004 = 29 \text{ Па}$$

3) Вычисляем давление насыщенного пара над раствором:

$$P = 7374 - 29 = 7345 \text{ Па}$$

Пример 16. При 30 °С давление насыщенного пара воды равно 4241 Па, а давление насыщенного пара над 5%-м водным раствором карбамида (мочевины) уменьшается до 4174 Па. Вычислите молярную массу карбамида.

Решение. В 100 г раствора содержится 5 г карбамида, молярная масса M которого неизвестна, и 95 г воды (молярная масса $M = 18$ г/моль).

1) Количество воды (n_1) равно:
$$n_1 = \frac{95}{18} = 5,278 \text{ моль}$$

2) Понижение давления пара (ΔP) равно:
$$\Delta P = 4241 - 4174 = 67 \text{ Па}$$

3) По выражению, полученному для разбавленных растворов неэлектролитов (см. выше), вычисляем молярную массу растворённого вещества карбамида:

$$M = \frac{5 \cdot 4241}{5,278 \cdot 67} = 60 \text{ г/моль}$$

Данный пример является учебной задачей, поэтому формула растворённого вещества карбамида известна: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Расчёт молярной массы по формуле подтверждает полученный результат.

7.4. Температура кипения и замерзания

Все индивидуальные вещества, в том числе растворители, характеризуются строго постоянными температурами кипения-конденсации и плавления-кристаллизации (замерзания). По сравнению с ними температура кипения растворов повышается, а температура кристаллизации (замерзания) понижается, причём, понижается тем сильнее, чем концентрированнее раствор.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называется **повышением температуры кипения раствора** ($\Delta T_{\text{кип}}$), а разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора – **понижением температуры замерзания раствора** ($\Delta T_{\text{зам}}$).

Изучая кипение и замерзание растворов, Рауль установил, что *повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально моляльности растворов*. Эта закономерность называется **вторым законом Рауля**; его математическим выражением являются уравнения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_z \cdot C_m, \quad \Delta T_{\text{зам}} = K_k \cdot C_m,$$

где C_m – моляльность раствора; K_z – **эбуллиоскопическая постоянная** растворителя (от лат. «ebbulire» – выкипать); K_k – **криоскопическая постоянная** растворителя (от греч. «криос» – холод). Эти постоянные для воды равны 0,52 и 1,86, а для других распространённых растворителей (спирт, ацетон, бензол и т.д.) они приведены в справочнике (пособие 10).

Понижение температуры замерзания растворов используется в технике для приготовления **антифризов** – жидкостей с низкой температурой замерзания, заменяющих воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимнее время. На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

Пример 17. Раствор, содержащий 3,2 г серы в 40 г бензола, кипит при 80,90 °С. Чистый бензол кипит при 80,10 °С. Из скольких атомов состоят молекулы серы?

Решение. 1) Вычисляем повышение температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = 80,90 - 80,10 = 0,80$$

2) По второму закону Рауля вычисляем моляльность раствора:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{с}} \cdot C_{\text{м}}; \quad C_{\text{м}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_{\text{с}}} = \frac{0,80}{2,57} = 0,312 \text{ моль/кг } \text{C}_6\text{H}_6$$

3) Вычисляем массу серы, приходящуюся на 1 кг растворителя:

$$m = \frac{3,2 \cdot 1000}{40} = 80 \text{ г}$$

4) Молярную массу серы находим по пропорции:

$$\begin{array}{ccc} 80 \text{ г серы составляют} & 0,312 \text{ моль} \\ M & - & 1 \text{ моль} \\ \frac{80}{M} = \frac{0,312}{1}; & M = \frac{80 \cdot 1}{0,312} = 256 \text{ г/моль} \end{array}$$

5) Молярная масса атомов серы равна 32 г/моль, следовательно, молекулы серы состоят из восьми ($256:32 = 8$) атомов.

Пример 18. В радиатор автомобиля налили жидкость, состоящую из 8 л воды и 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/мл}$). При какой самой низкой температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что жидкость в радиаторе замёрзнет?

Решение. Задача сводится к определению (по второму закону Рауля) понижения температуры замерзания раствора по сравнению с водой.

1) Находим массу и количество метилового спирта CH_3OH , молярная масса которого 32 г/моль:

$$m = \rho \cdot V = 0,8 \cdot 2000 = 1600 \text{ г}; \quad n = \frac{m}{M} = \frac{1600}{32} = 50 \text{ моль}$$

2) Исходя из того, что масса 8 л воды равна 8 кг, вычисляем моляльность раствора:

$$C_{\text{м}} = \frac{50}{8} = 6,25 \text{ моль } \text{CH}_3\text{OH/кг } \text{H}_2\text{O}$$

3) По второму закону Рауля находим понижение температуры замерзания смеси по сравнению с температурой замерзания чистой воды:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_{\text{м}} = 1,86 \cdot 6,25 = 11,625 \text{ град}$$

Таким образом, самая низкая температура, при которой жидкость не замерзает, равна $-11,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

8. Задания для самостоятельной работы

(ответы можно проверить у преподавателя на консультации)

Растворимость веществ и концентрация растворов

1. В растворе серной кислоты объемом 0,5 л содержится 196 г H_2SO_4 . Плотность раствора 1,225 г/мл. Вычислите: массовую долю (%) и молярную концентрацию H_2SO_4 в растворе.

2. К 150 мл двумолярного раствора серной кислоты прилили 50 мл воды; получили раствор с плотностью 1,090 г/мл. Вычислите массовую долю (%) и эквивалентную концентрацию H_2SO_4 в полученном растворе.

3. Из 200 г 15%-го раствора хлорида натрия выпарили 50 мл воды. Плотность полученного раствора 1,17 г/мл. Определите массовую долю (%) и титр NaCl в этом растворе.

4. Некоторый объем серной кислоты с молярной концентрацией 2 М провзаимодействовал с 650 мл 20%-го раствора карбоната калия плотностью 1,19 г/мл. Вычислите объем 2 М серной кислоты (мл) и объем (н.у.) выделившегося CO_2 (л).

6. Коэффициент растворимости хлорида аммония при 0 °С и 100 °С равен 29,4 и 78,6. Вычислите массу NH_4Cl (кг), которая растворяется в 5 л воды при 100 °С и кристаллизуется при охлаждении этого раствора до 0 °С.

Образование и свойства растворов

2. В 200 мл воды растворено 16 г гидроксида натрия. Энтальпия растворения гидроксида натрия равна -42 кДж/моль, удельная теплоёмкость полученного раствора равна $4,2$ Дж/(г·К). Определите, на сколько градусов повысилась температура при растворении.

3. Произведение растворимости сульфата бария равно $1,1 \cdot 10^{-10}$. Вычислите: 1) молярную концентрацию BaSO_4 в насыщенном растворе; 2) в каком объеме воды растворяется 1 г BaSO_4 .

4. Приготовлен 50%-й водный раствор этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Криоскопическая константа воды равна 1,858. Вычислите моляльность раствора и температуру его кристаллизации.

5. В 200 мл воды растворено 22,5 г неэлектролита. Раствор закипает при 100,645 °С. Эбуллиоскопическая константа воды равна 0,516. Вычислите молекулярную массу неэлектролита.

6. Плотность 12%-го раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 25 °С равна 1046 г/л. Давление насыщенного пара воды при этой температуре 3170 Па. Вычислите осмотическое давление раствора и давление пара над раствором.

Лекция 10

На этой лекции заканчивается рассмотрение материала по растворам. Нумерация элементов содержания, рисунков и примеров является продолжением предыдущей лекции.

Содержание лекции.

- 8. Растворы электролитов
 - 8.1. Теория электролитической диссоциации
 - 8.2. Степень и константа диссоциации
 - 8.3. Ионное произведение воды
 - 8.4. Водородный и гидроксидный показатели
- 9. Ионнообменные реакции
 - 9.1. Типы ионнообменных реакций
 - 9.2. Уравнения ионнообменных реакций
- 10. Гидролиз солей
 - 10.1. Типы гидролиза
 - 10.2. Необратимый гидролиз
 - 10.3. Усиление и ослабление гидролиз

8. Растворы электролитов

8.1. Теория электролитической диссоциации

Электролитами называются *вещества, которые в растворах проводят электрический ток*. К электролитам относятся кислоты, основания и все соли. При растворении в воде они распадаются на ионы, движение которых обеспечивает электропроводность растворов. Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется **электролитической диссоциацией**.

Основные положения теории электролитической диссоциации были разработаны С. Аррениусом (1887) и сводятся к следующему.

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют (распадаются) на ионы – частицы с положительным (катионы) и отрицательным (анионы) зарядом. Ионы могут быть простыми (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.), сложными (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и т.д.) или комплексными $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и т.д. Название «ион» в переводе с греческого означает «странствующий»: в растворе ионы беспорядочно передвигаются («странствуют») в различных направлениях.

2. Под действием электрического тока движение ионов становится направленным: катионы движутся к катоду, анионы – к аноду.

3. Диссоциация – обратимый процесс, поэтому в схемах диссоциации вместо знака равенства ставится знак обратимости. Схема диссоциации электролита, состоящего из катионов (К) и анионов (А), записывается так:



Примечание. Позднее было установлено, что многие электролиты (они называются сильными электролитами) диссоциируют необратимо. Сильным электролитам посвящён п. 6 этой лекции.

Теория Аррениуса не объясняла механизм электролитической диссоциации, так как её автор находился на позициях физической теории и не связывал распад электролитов на ионы с их взаимодействием с растворителем. Причину и механизм электролитической диссоциации объяснили российские химики И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский (1890–1891), которые опирались на химическую теорию растворов Д.И. Менделеева.

Вещества с ионной химической связью диссоциируют необратимо. При их растворении полярные молекулы воды, являющиеся диполями, притягиваются к поверхностным ионам вещества, ориентируясь по отношению к ним противоположно заряженными полюсами. Это ион-дипольное взаимодействие приводит к ослаблению притяжения между ионами в кристаллах. В результате происходит разрыв химических связей между ионами, и ионы переходят в раствор в гидратированном состоянии (рис. 3).

Рис 3. Схема, иллюстрирующая механизм электролитической диссоциации ионных соединений

(эту схему студенты изображают самостоятельно)

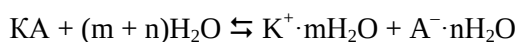
Примечание. Ослабление химической связи между ионами определяется диэлектрической проницаемостью растворителя. **Диэлектрическая проницаемость (ϵ)** показывает, во сколько раз взаимодействие между зарядами в данной среде меньше, чем в вакууме. Для воды значение диэлектрической проницаемости очень велико ($\epsilon = 81$), поэтому ослабление связи происходит настолько, что для распада на отдельные ионы достаточно энергии теплового движения молекул.

Несколько иной механизм диссоциации электролитов, молекулы которых образованы ковалентно-полярными связями. В этом случае диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы растворимого вещества. В результате происходит дополнительная поляризация связи, полярная молекула превращается в ионную, которая легко распадается на гидратированные ионы (рис. 4).

Рис 4. Схема, иллюстрирующая механизм электролитической диссоциации соединений с ковалентно-полярной химической связью

(эту схему студенты изображают самостоятельно)

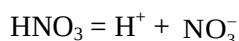
Доказано, что в водных растворах электролитов существуют только гидратированные ионы, свободных ионов нет. Совокупность молекул воды, окружающих ион, называется **гидратной оболочкой** иона. Наличие гидратных оболочек у ионов затрудняет их обратное соединение – ассоциацию. Схема электролитической диссоциации вещества в полном виде, которая отражает гидратацию ионов, записывается так:



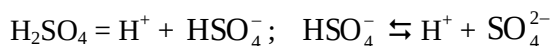
Количество воды в гидратных оболочках ионов – неопределенное. Оно зависит от природы иона (состава, строения, размера, заряда), а также от концентрации и температуры раствора. Поэтому в схеме диссоциации содержатся неопределённые коэффициенты m и n – **коэффициенты катионной и анионной гидратации**. В химической практике схемы электролитической диссоциации записывают в упрощенном виде: участие воды в этом процессе не показывают.

Пример 19. Напишите схемы диссоциации: 1) кислот HNO_3 и H_2SO_4 , 2) щелочей KOH и $Ba(OH)_2$, 3) средних солей K_2SO_4 и $CaCl_2$, 4) кислой соли $NaHCO_3$ и основной соли $ZnOHCl$.

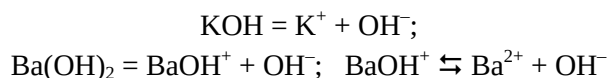
Решение. 1) Азотная кислота является одноосновной кислотой и относится к сильным электролитам, поэтому она диссоциирует в одну ступень необратимо:



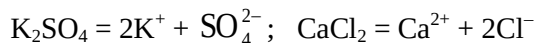
Серная кислота тоже является сильным электролитом, но, в отличие от азотной, она двухосновная, поэтому её диссоциация идёт в две ступени, причём первая ступень необратима, а вторая – обратима:



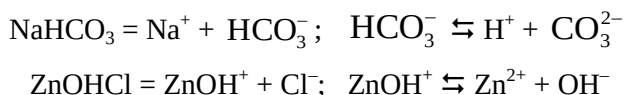
2) Аналогично диссоциируют щёлочи:



3) Нормальные соли – сильные электролиты – диссоциируют в одну ступень независимо от состава, поэтому



4) Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато: необратимо на первой ступени и обратимо на последующих:



8.2. Степень и константа диссоциации

Для количественной характеристики обратимого процесса электролитической диссоциации используются степень диссоциации и константа диссоциации.

Степень диссоциации (α) показывает, какая доля от общего количества электролита распадается на ионы. Её выражают в долях от единицы или в процентах. Численное значение α варьируется от нуля (неэлектролиты) до 1 (или 100 %) в случае полной диссоциации электролита. Существует устаревшая классификация электролитов по величине степени электролитической диссоциации, которую ввёл Аррениус.

Электролиты, для которых в децимолярном растворе при 25 °С степень диссоциации $\alpha > 0,03$ (> 3 %), называются **сильными**. К ним относятся почти все растворимые соли, все щелочи и ряд кислот: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄ и некоторые другие.

Электролиты, для которых в тех же условиях $\alpha < 0,03$ (< 3 %), называются **слабыми**. Это гидроксид аммония NH₄OH и кислоты H₂S, H₂CO₃, H₂SiO₃, HCN, HClO, HBrO, HIO, CH₃COOH.

Иногда выделяют электролиты средней силы со степенью диссоциации от 0,03 до 0,3 (3–30 %). Это кислоты HNO₂, H₂SO₃, HF, H₃PO₄, HCOOH, H₂C₂O₄, HClO₂.

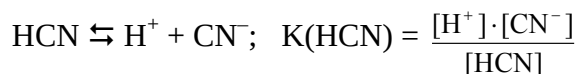
Эта классификация является условной по следующим причинам.

1. Степень диссоциации зависит от природы растворителя. Например, соли (сильные электролиты в водных растворах) в органических растворителях бывают слабыми электролитами и даже неэлектролитами.

2. Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации (закон разбавления Оствальда). Например, степень диссоциации азотистой кислоты равна 2,3 % (1 М), 7,1 % (0,1 М), 22,6 % (0,01 М), 71,4 % (10⁻³ М) и т.д. вплоть до 100 %. Иными словами, слабые электролиты в очень разбавленных растворах становятся сильными.

Другой показатель – константа диссоциации – не зависит от концентрации раствора.

К обратимой диссоциации электролитов применим закон действующих масс для химического равновесия. Константа равновесия (K) в этом случае называется **константой диссоциации**. Она равна произведению равновесных молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации электролита, делённому на равновесную молярную концентрацию недиссоциированных молекул, например:



Константа диссоциации K – справочная величина (пособие 10). Она зависит от природы электролита и растворителя и от температуры, но не зависит от концентрации раствора. Она ха-

рактирует способность вещества при растворении распадаться на ионы: чем больше величина K , тем легче электролит диссоциирует на ионы.

Сильные электролиты диссоциируют полностью, поэтому их константы диссоциации бесконечно велики и в справочной литературе не приводятся. Сильными электролитами являются соли, щёлочи и ряд кислот: соляная, азотная, серная (по первой ступени диссоциации).

Слабыми электролитами являются гидроксид аммония и кислоты сероводородная, сернистая, азотистая, ортофосфорная, циановодородная, уксусная и ряд других. В справочнике приводятся константы диссоциации слабых электролитов.

Между степенью диссоциации (α), константой диссоциации (K) и молярной концентрацией раствора (C) существует взаимосвязь, установленная В. Оствальдом (1888). Эта взаимосвязь, которая называется **законом разбавления Оствальда**, выражается уравнением:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Вывод закона разбавления Оствальда можно показать на примере циановодородной кислоты HCN, схема диссоциации и выражение константы диссоциации которой приведены выше.

Если молярная концентрация электролита равна C , а степень диссоциации α , то $[H^+] = [CN^-] = \alpha \cdot C$, а $[HCN] = (1 - \alpha) \cdot C$ и, следовательно,

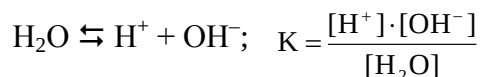
$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C^2}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Поскольку для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то можно принять, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда:

$$K \approx \alpha^2 \cdot C \quad \text{и} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

8.3. Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом. Схема её диссоциации и выражение константы диссоциации таковы:



При 25 °С константа диссоциации воды составляет $1,821 \cdot 10^{-16}$, т.е. очень мала. По расчётам при этой температуре диссоциирует лишь одна из 55 млрд. молекул воды. Поэтому концентрацию воды считают постоянной и объединяют её с константой диссоциации воды в одну постоянную, обозначая её K_w или $K(H_2O)$:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K(H_2O)$$

Величина K_w называется **ионным произведением воды**. При 25 °С масса одного литра воды равна 997,07 г, а молярная масса воды равна 18,0153 г/моль (точное значение), следовательно, концентрация воды $[H_2O]$ равна $997,07 : 18,0153 = 55,35$ моль/л. Вычисляем ионное произведение воды при 25 °С:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = K(H_2O) = 1,821 \cdot 10^{-16} \cdot 55,35 = 1 \cdot 10^{-14}$$

Постоянство ионного произведения воды означает, что как бы не менялись в водном растворе молярные концентрации ионов H^+ и OH^- , их произведение при каждой данной температуре остаётся неизменным.

В чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны по 10^{-7} моль/л (при 25 °С). Предположим, что к воде добавлена соляная кислота и её концентрация в растворе стала равна 0,001 моль/л. При этом, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации воды нарушится и пойдёт обратный процесс образования молекул H_2O из ионов. При этом гидроксид-ионы OH^- не исчезают из раствора совсем, но их концентрация с 10^{-7} моль/л уменьшается до величины, которую можно вычислить из выражения для ионного произведения воды:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль / л}$$

Если же к воде добавить щелочь и её концентрация составит, например, 0,02 моль/л, то концентрация H^+ -ионов снизится с 10^{-7} до $5 \cdot 10^{-13}$ моль/л.

Примечание. Диссоциация воды является эндотермическим процессом, поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, при повышении температуры диссоциация воды и ионное произведение увеличиваются: при 0 °С ионное произведение равно $1,1 \cdot 10^{-15}$, при 18 °С – $5,7 \cdot 10^{-15}$, при 25 °С – $1 \cdot 10^{-14}$, при 50 °С – $5,5 \cdot 10^{-14}$, при 100 °С – $5,9 \cdot 10^{-13}$.

8.4. Водородный и гидроксидный показатели

Концентрацию ионов H^+ в растворах принято выражать водородным показателем. **Водородный показатель** – это безразмерное число, которое характеризует концентрацию катионов водорода в растворах. Обозначение водородного показателя – pH (читается «пэ-аш»). Водородный показатель связан с молярной концентрацией катионов водорода соотношением

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{ или } \text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$$

Пользоваться водородным показателем вместо концентрации катионов водорода очень удобно, так как он равен небольшому безразмерному числу в интервале от 0 до 14.

Величина pH характеризует среду раствора, которая может быть кислотной, щелочной или нейтральной.

Если $\text{pH} < 7$, то концентрация катионов водорода в растворе более чем 10^{-7} моль/л, т.е. больше, чем в чистой воде; такой раствор имеет **кислотную** (часто говорят: кислую) среду. Если $\text{pH} > 7$, то концентрация катионов водорода в растворе менее чем 10^{-7} моль/л, т.е. меньше, чем в чистой воде; такой раствор имеет **щелочную** среду. При $\text{pH} = 7$ среда **нейтральная**.

Кроме водородного показателя, используется **гидроксидный показатель** pOH (часто говорят: гидроксильный показатель), который связан с концентрацией OH^- -ионов в растворе соотношением:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \text{ или } \text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-)$$

Сумма водородного и гидроксидного показателей равна отрицательной величине десятичного логарифма ионного произведения воды, то есть числу 14:

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

Водородный показатель свежеприготовленной дистиллированной воды равен 7,00, но при стоянии она насыщается углекислым газом из воздуха, и в результате реакции



значение pH постепенно снижается до 5,5. Водородный показатель морской воды около 8,0. Сок большинства фруктов и ягод имеет кислую среду с $\text{pH} = 2,6\text{--}4,4$. Физиологические жидкости организма имеют различное значение pH: плазма крови – 7,36, слёзы – 7,7, пот – 7,4, слюна – 6,51, моча – 5,8, желудочный сок – 1,65.

Пример 20. Вычислите водородный показатель растворов соляной кислоты ($C = 0,005 \text{ М}$) и гидроксида калия ($C = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$).

Решение. Оба данных раствора – это растворы сильных электролитов, которые диссоциируют необратимо:



Поскольку из одной молекулы HCl и из одной формульной единицы KOH образуется по одному иону H^+ или OH^- , то их концентрации в растворах равны концентрациям самих исходных веществ.

1) Вычисляем pH раствора соляной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,005 = 2,30$$

2) Вычисляем pOH раствора гидроксида калия:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 4,2 \cdot 10^{-3} = 2,38$$

3) Вычисляем рН раствора гидроксида калия:

$$pH = 14 - pOH = 14,00 - 2,38 = 11,62$$

Пример 21. Вычислите рН раствора циановодородной кислоты (константа диссоциации $K = 6,2 \cdot 10^{-10}$) с молярной концентрацией 0,17 М.

Решение. Циановодородная кислота, как слабый электролит, диссоциирует обратимо:



поэтому задачу решаем в такой последовательности: сначала вычисляем степень диссоциации, затем концентрацию H^+ -ионов в растворе и после этого рН.

1) Степень электролитической диссоциации вычисляем по закону разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{6,2 \cdot 10^{-10}}{0,17}} = \sqrt{36,47 \cdot 10^{-10}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$$

2) Определяем концентрацию катионов водорода:

$$[H^+] = \alpha \cdot C(HCN) = 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,17 = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

3) Вычисляем водородный показатель: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,0 \cdot 10^{-5} = 5$

Для экспериментального определения рН используются индикаторы, специальные приборы (рН-метры) и метод титрования растворов. В качестве индикаторов используются органические вещества, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Использование индикаторов и метод титрования вы изучаете на лабораторном занятии.

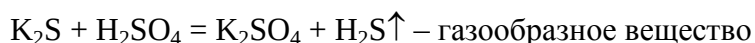
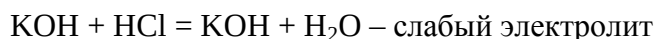
9. Ионообменные реакции

9.1. Типы ионообменных реакций

В растворах электролитов реакции протекают между ионами. Если такие реакции сопровождаются изменением степени окисления элементов, то они называются окислительно-восстановительными, а если степени окисления не изменяются, то **ионообменными** или, для краткости, **ионными**. К таким реакциям относятся взаимодействия кислот с основаниями (основно-кислотные реакции), кислот и щелочей с солями, солей с солями, реакции гидролиза и комплексообразования.

Ионообменные реакции идут при обычной температуре с большой скоростью практически мгновенно. Это обусловлено очень низкой энергией активации, т.к. взаимодействие противоположных ионов или ионов с нейтральными молекулами требует небольшой избыточной энергии (энергии активации) только на разрушение непрочных гидратных оболочек.

Практически необратимо идут ионообменные реакции, в которых образуются слабые электролиты, осадки малорастворимых и практически нерастворимых веществ, газы. Например:

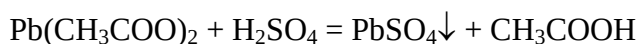


Кроме таких, довольно простых ионообменных реакций, часто встречаются более сложные реакции:

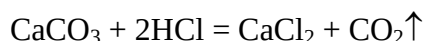
- образование слабого электролита и газообразного соединения одновременно:



- образование нерастворимого соединения и слабого электролита одновременно:



- разложение нерастворимого вещества с образованием газа:



- взаимодействие амфотерных оснований с кислотами и со щелочами:



- получение нормальных солей из кислых и основных:



К ионообменным относятся также реакции гидролиза солей, которые рассматриваются во второй половине этой лекции.

9.2. Уравнения ионообменных реакций

Уравнения ионообменных реакций, кроме обычного вида, записываются в ионном виде, в котором из него исключаются ионы, которые не связываются в молекулы слабых электролитов, нерастворимых веществ, газов или комплексных соединений. Ионные уравнения ценны тем, что точнее отображают сущность реакций. Обычно одно такое уравнение соответствует нескольким молекулярным.

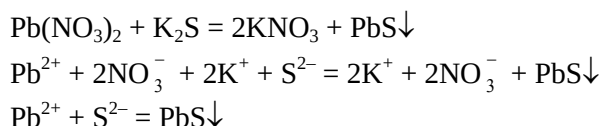
Рекомендуется следующая последовательность составления ионных уравнений:

1. Записывается уравнение реакции в молекулярном виде.
2. Повторяется запись уравнения, но сильные электролиты представляются в виде тех ионов, на которые они диссоциируют с учётом их числа в формуле и коэффициента перед формулой вещества.
3. Из уравнения исключаются (сокращаются) «неработающие» ионы, после чего записывается ионное уравнение в окончательном, кратком виде.

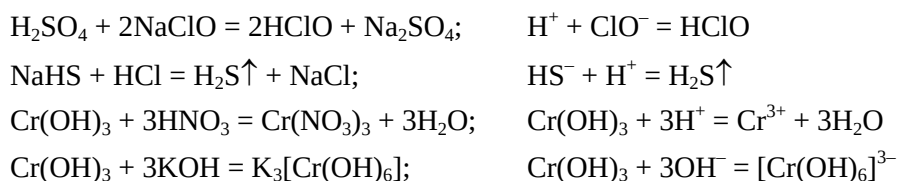
При составлении ионных уравнений необходимо отличать сильные электролиты от слабых и знать, какие вещества при условиях протекания реакций являются газами. Необходимо также иметь «под рукой» таблицу растворимости веществ. При наличии опыта краткое ионное уравнение записывается сразу же после молекулярного.

Пример 22. Напишите молекулярные и ионные уравнения следующих реакций: 1) нитрата свинца (II) с сульфидом калия; 2) серной кислоты с гипохлоритом натрия; 3) гидросульфида натрия с соляной кислотой 4) гидроксида хрома (III) с азотной кислотой. 5) гидроксида хрома (III) с гидроксидом калия.

Решение. Для первой реакции показываем всю последовательность составления ионного уравнения:



Для остальных реакций второй этап выполняется «в уме» и краткое уравнение реакции записываем сразу же после молекулярного:



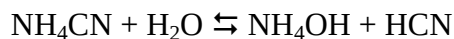
10. Гидролиз солей

10.1. Типы гидролиза

Гидролизом («гидро» – вода, «лиз» – разложение) называются реакции веществ водой. Гидролиз возможен для различных неорганических и органических соединений, но в неорганической химии он наиболее характерен для солей.

Гидролизом солей являются реакции, обратные реакциям нейтрализации слабых кислот и оснований. При взаимодействии сильных кислот со щелочами происходит полная нейтрализация этих веществ и среда становится нейтральной. Но при взаимодействии слабых электроли-

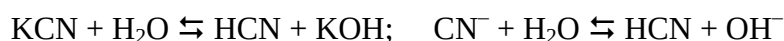
тов полная нейтрализация невозможна. Например, взаимодействие циановодородной кислоты с гидроксидом аммония обратимо; обратная реакция цианида аммония с водой как раз и является реакцией гидролиза этой соли:



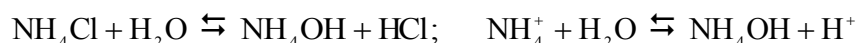
Для солей, образованных сильными основаниями (щелочами) и сильными кислотами (NaCl , CaCl_2 , KNO_3 и т.д.), реакции гидролиза не характерны. В растворах таких солей равновесие диссоциации воды практически не нарушается и среда растворов – нейтральная ($\text{pH} = 7$).

Остальные соли по типу гидролиза подразделяются на три группы.

1. Соли, образованные сильными основаниями (щелочами) и слабыми кислотами: Na_2CO_3 , KCN , Na_2S , K_2SiO_3 и т.д. Гидролиз этих солей идёт **по аниону** с образованием слабых кислот, и среда раствора становится щелочной ($\text{pH} > 7$), например:



2. Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами: NH_4Cl , ZnCl_2 , FeSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т.д. Гидролиз таких солей идёт **по катиону** с образованием слабого основания, и среда раствора становится кислотной ($\text{pH} < 7$), например:



3. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами: NH_4CN , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, Cr_2S_3 и т.д. Такие соли гидролизуются **по катиону и по аниону** с образованием слабого основания и слабой кислоты, например:

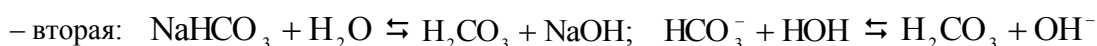
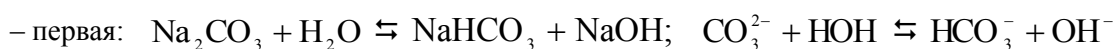


Среда растворов этих солей зависит от продуктов реакции: если основание имеет большее значение константы диссоциации, то среда будет щелочной, а если кислота – то кислотной.

У солей, заряды ионов которых больше единицы, гидролиз протекает ступенчато. При этом на первой ступени образуются кислые (при гидролизе по аниону) или основные (при гидролизе по катиону) соли, которые могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Но последующие ступени гидролиза при обычных условиях выражены настолько слабо, что их можно не принимать во внимание.

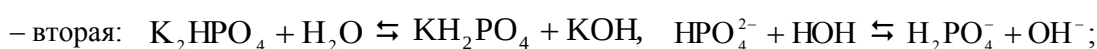
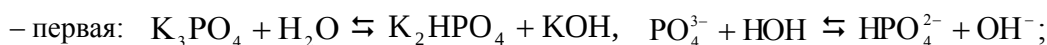
Пример 23. Опишите ступенчатый гидролиз карбоната натрия, ортофосфата калия, нитрата цинка и хлорида алюминия.

Решение. 1) Гидролиз карбоната натрия теоретически может протекать в две ступени:



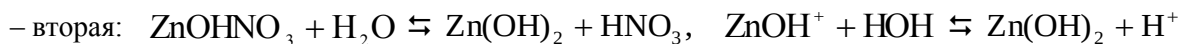
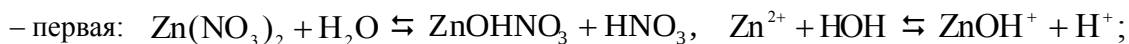
Но вторая ступень гидролиза при обычных условиях практически не идёт и её можно не учитывать. Отсутствие второй ступени гидролиза можно объяснить тем, что накопление в растворе OH^- -ионов при гидролизе по первой ступени препятствует их образованию по второй.

2) При гидролизе ортофосфата калия возможны три ступени:



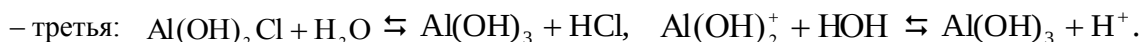
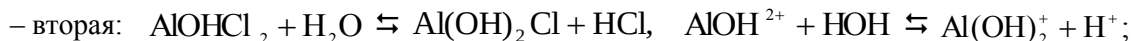
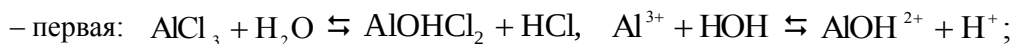
но практически фиксируются первая ступень и слабые признаки второй, а третья ступень при обычных условиях не наблюдается.

3) Гидролиз нитрата цинка идёт в две ступени:



Но вторая ступень гидролиза практически не идёт. Её отсутствие можно объяснить тем, что накопление в растворе H^+ -ионов при гидролизе по первой ступени препятствует их образованию по второй.

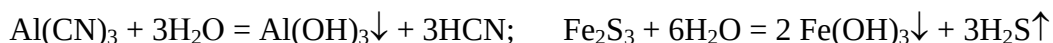
4) При гидролизе хлорида алюминия возможны три ступени:



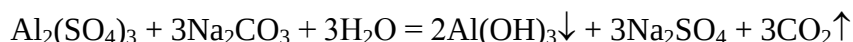
Реально при обычных условиях почти нацело проходит гидролиз по первой ступени и частично по второй, а по третьей ступени гидролиз практически не идёт.

10.2. Необратимый гидролиз

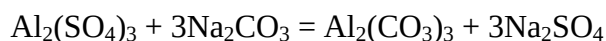
Гидролиз соли протекает необратимо, когда один или оба продукта гидролиза выводятся из реакции: выпадают в осадок или улетучиваются в виде газа, например:



Такие соли невозможно синтезировать в водном растворе. Например, при попытке получения карбоната алюминия взаимодействием растворов сульфата алюминия и карбоната натрия образуется не карбонат, а гидроксид алюминия:



Эту и другие подобные ей реакции можно объяснить протеканием необратимого гидролиза образующегося в результате ионообменной реакции карбоната алюминия:



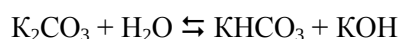
Но такое объяснение нельзя считать правильным, потому что образования карбоната алюминия не происходит. Здесь наблюдается *взаимное усиление гидролиза* каждой соли из-за нейтрализации кислоты, образующейся при гидролизе первой соли, щелочью, образующейся при гидролизе второй соли.

10.3. Усиление и ослабление гидролиз

При необходимости гидролиз усиливают (смещают его равновесие в сторону продуктов) разбавлением раствора или добавлением вещества, взаимодействующего с продуктами гидролиза. Ослабление гидролиза (смещение его равновесие в сторону реагентов) наблюдается при введении вещества, которое образуется при гидролизе. Здесь наблюдается проявление принципа Ле Шателье применительно к обратимому процессу: увеличение концентрации вещества приводит к смещению равновесия в сторону его расходования (ослабление этого воздействия).

Пример 24. Добавлением каких веществ можно усилить и ослабить гидролиз карбоната калия?

Решение. Гидролиз этого соединения описывается уравнением:



Усиление гидролиза возможно увеличением количества воды (разбавлением раствора) и добавлением кислоты либо в чистом виде, либо соли, которая гидролизуетсся с образованием кислоты. Ослабление гидролиза произойдёт в том случае, если будет добавлена щёлочь, либо соль, которая гидролизуетсся с образованием щёлочи.

11. Тест для самоконтроля

(ответы можно проверить у преподавателя на лекции)

1. Какая из приведенных солей образована сильным основанием и слабой кислотой?

- 1) KCl 2) NaNO₂ 3) Ca(NO₃)₂ 4) PbS

2. Какова среда раствора хлорида бария?

- 1) Кислая 2) Щелочная 3) Нейтральная

3. Для реакции совместного гидролиза двух солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ укажите формулы продуктов гидролиза:

- 1) AlOH₂SO₄, NaOH 2) Al(OH)₃, CO₂ 3) Al(OH)₃, SO₃ 4) NaOH, CO₂, AlOH₂SO₄

4. Для усиления гидролиза карбоната натрия в его раствор необходимо внести

- 1) NaCl 2) NaOH 3) K₂CO₃ 4) ZnCl₂

12. Задания для самостоятельной работы

1. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций:

- 1) $\text{ZnCl}_2 + \text{K}_2\text{S} =$ 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} =$ 3) $\text{HCl} + \text{NaOH} =$ 4) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей, укажите среду растворов:

- 1) KCl 2) Na₃PO₄ 3) ZnCl₂ 4) Al₂(CO₃)₃

3. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей, укажите среду растворов:

- 1) Na₂SO₄ 2) NH₄Cl 3) K₂S 4) Cr₂S₃

4. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза солей, укажите среду растворов:

- 1) NaNO₃ 1) K₂CO₃ 3) FeCl₃ 4) Fe(NO₂)₂

5. Напишите продукты реакций совместного гидролиза двух солей:

- 1) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$ 2) $\text{AlCl}_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} =$

6. При добавлении каких веществ к раствору карбоната калия его гидролиз усиливается, а каких – ослабляется?

- 1) кислота 2) вода 3) щелочь 4) хлорид калия

7. При добавлении каких веществ к раствору нитрата цинка его гидролиз усиливается, а каких – ослабляется?

- 1) HNO₃ 2) H₂O 3) NaOH 4) KNO₃

Лекция 11

Тема 12. Электрохимические процессы

По этой теме необходимо знать и уметь следующее.

1.(94). Объяснять физико-химический смысл электродного потенциала металла, знать свойства ряда напряжений и его условного разделения на три части, знать приблизительное расположение наиболее известных металлов (Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Au) в ряду напряжений.

2.(95). Записывать электрохимические схемы гальванических и концентрационных элементов, катодные и анодные полуреакции и токообразующие реакции.

3.(96). Вычислять ЭДС гальванических и концентрационных элементов при стандартных и нестандартных условиях.

4.(97). Записывать катодные и анодные полуреакции и суммарные реакции электролиза расплавов и растворов солей в электролизёре с инертным и активным анодом.

5.(98). Проводить количественные расчеты по законам Фарадея.

6.(99). Приводить примеры и описывать применение электролиза в химической промышленности (получение водорода и щелочей), в металлургии (получение и рафинирования металлов) и при нанесении покрытий.

7.(100). Знать закономерности протекания электрохимической коррозии металлов и способы их защиты от коррозии.

По теме «Электрохимические процессы» читается две лекции. Содержание первой лекции.

1. Электроды и электродные потенциалы
2. Стандартный водородный электрод
3. Ряд напряжений металлов
4. Уравнение Нернста
5. Химические источники тока
 - 5.1. Гальванические элементы
 - 5.2. Электродвижущая сила ХИТ
 - 5.3. Современные химические источники тока
 - 5.4. Аккумуляторы
 - 5.5. Топливные элементы
 - 5.6. Концентрационные элементы

1. Электроды и электродные потенциалы

Электрохимическими процессами называются окислительно-восстановительные реакции, протекание которых сопровождается выделением или поглощением электроэнергии. Такие процессы протекают в электрохимических системах: в химических источниках электрического тока, в электролизёрах и при электрохимической коррозии металлов. Необходимым условием протекания электрохимического процесса является наличие в системе электродов.

Электродом является *электропроводный материал (металл, графит), находящийся в контакте с электролитом*. Электрод осуществляет электрическую связь электролита с внешней цепью и часто является участником электрохимического процесса. Наиболее распространенными электродами являются металлы, находящиеся в растворах своих солей. Между металлическим электродом и раствором устанавливается химическое равновесие:



которое для химически активных металлов смещено вправо (часть атомов с поверхности металла переходит в раствор в виде гидратированных катионов), а для малоактивных – влево (часть катионов соли встраиваются в кристаллическую решетку металла). В результате электроды из активных металлов заряжаются отрицательно, а из малоактивных – положительно.

Отрицательный заряд поверхности активного металла притягивает к себе катионы металла, они скапливаются около поверхности, образуя двойной электрический слой. Такой же двойной электрический слой возникает около поверхности малоактивного металла, к которой притя-

гивается анионы из раствора. На рис. 1 показан механизм образования двойного электрического слоя в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металла.

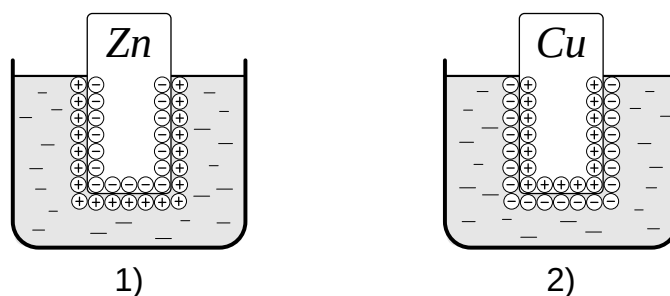


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя при нахождении металла в растворе своей соли

Разность потенциалов внутри двойного электрического слоя (между металлом и раствором), называется **электродным потенциалом металла**. Его символ ϕ , единица измерения – вольт (В).

2. Стандартный водородный электрод

Определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, поэтому на практике его измеряют путем сравнения со стандартным электродом. В качестве стандартного обычно используется водородный электрод (рис. 2).

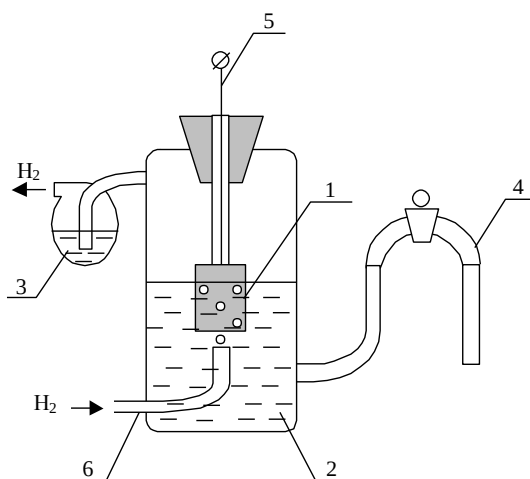
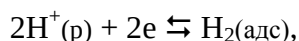


Рис. 2. Схема водородного электрода

1 – платиновый электрод; 2 – раствор кислоты; 3 – гидрозатвор;
4 – электролитический ключ; 5 – токоподвод; 6 – барботирующее устройство

Водородный электрод изготовлен из пористой платины, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией H^+ -ионов, равной 1 моль/л. Через раствор пропускается газообразный водород, который адсорбируется на платине. Таким образом, поверхность платинового электрода насыщается водородом и электрод становится фактически водородным. Между ним и раствором кислоты устанавливается равновесие:



потенциал которого принимается равным нулю.

Для измерения электродного потенциала электрод соединяется с водородным электродом (рис. 3). Измерение проводят при стандартных условиях: температуре 25 °С (298 К), давлении газообразных веществ 101325 Па, концентрации ионов в растворах 1 М. Измеренные таким образом электродные потенциалы называются стандартными и обозначаются символом ϕ° .

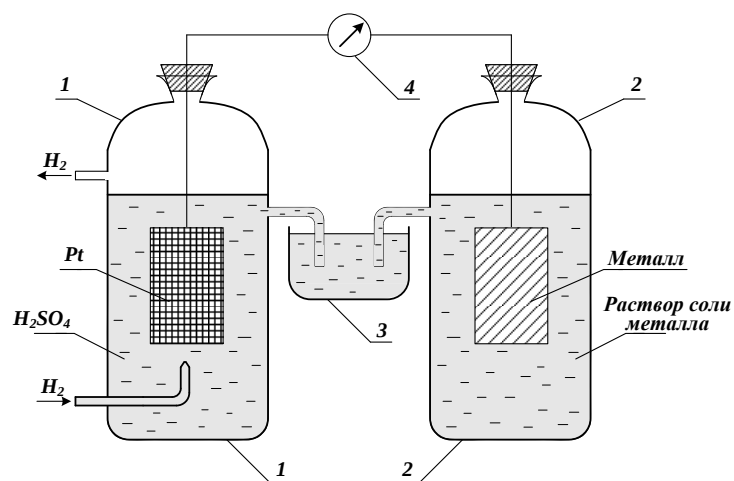


Рис. 3. Схема измерения электродных потенциалов металлов:
1 — водородный электрод; 2 — металлический электрод;
3 — солевой мостик; 4 — измерительный прибор.

3. Ряд напряжений металлов

Металлы, расположенные по возрастанию стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд активности металлов или ряд напряжений металлов. Ряд напряжений имеется в нашей лекционной аудитории. В самом кратком виде он такой:

Li, K, Ba, Na, Mg, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, $\boxed{\text{H}}$, Bi, Cu, Ag, Hg, Pt, Au

Ряд напряжений характеризует восстановительные свойства металлов в водных растворах.

В ряду напряжений восстановительные свойства металлов ослабевают, а окислительные свойства их катионов усиливаются.

Из этого свойства ряда напряжений вытекают два следствия:

1) каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала;

2) металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, могут вытеснять водород из растворов кислот: соляной и разбавленной серной.

Пример 1. Исходя из закономерностей ряда напряжений металлов, закончите уравнения возможных реакций:



Решение. В соответствии со свойствами ряда напряжений металлов, возможны реакции б) и в):



4. Уравнение Нернста

При условиях, отличающихся от стандартных, электродные потенциалы вычисляются по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}] \quad \text{или:} \quad \varphi = \varphi^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \log[\text{Me}^{n+}]$$

где φ° — стандартный электродный потенциал металла (В); R — молярная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)); T — температура (К); n — число электронов в уравнении электродного процесса; F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль = 96500 А·с/моль); $[\text{Me}^{n+}]$ — молярная концентрация катионов металла в растворе.

При подстановке постоянных величин (R и F) уравнение Нернста приобретает такой вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,0002 \cdot T}{n} \log[\text{Me}^{n+}]$$

а при температуре 25 °С (298 К) получается выражение, которым обычно пользуются при расчетах:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log[\text{Me}^{n+}]$$

Пример 2. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе его соли, в котором концентрация ионов Zn^{2+} равна $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Решение. Вычисление проводим по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}}^{\circ} = \varphi_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \cdot \log[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \log(1 \cdot 10^{-3}) = -0,85 \text{ В.}$$

5. Химические источники тока

5.1. Гальванические элементы

Химическими источниками тока (ХИТ) называются устройства, в которых химическая энергия (энергия Гиббса) окислительно-восстановительных реакций преобразуется в электрическую. С конца 18 до середины 19 века химические источники тока были единственными источниками электрической энергии. Их открытие послужило существенным толчком развития химии и науки об электричестве. Благодаря прямому преобразованию химической энергии в электрическую ХИТ имеют высокий коэффициент полезного действия, достигающий 70–90 %. Это достоинство и автономность в работе делают их незаменимыми источниками электропитания военной и космической техники, на всех видах транспорта, переносной радиоэлектронной техники, а также многих бытовых приборов (переносные магнитофоны и приёмники, сотовые телефоны, источники света и др.).

Рассмотрим работу химического источника тока на примере медно-цинкового гальванического элемента, созданного в 1836 г. в России академиком Якоби и инженером Даниелем, схема которого приведена на рис. 4.

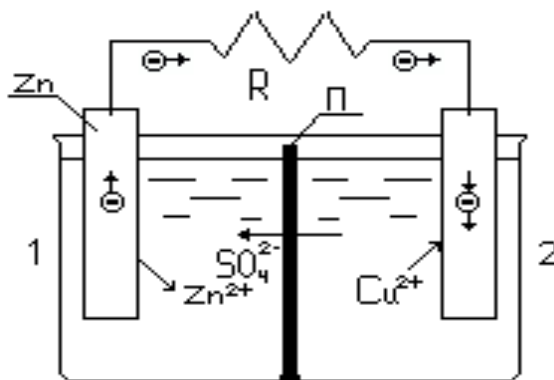
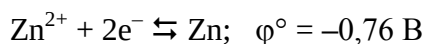


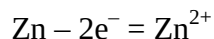
Рис. 4. Схема медно-цинкового гальванического элемента
1 – цинковый полуэлемент; 2 – медный полуэлемент; Zn, Cu – электроды;
П – полупроницаемая перегородка; R – внешняя цепь

В этом элементе цинковый и медный электроды находятся в растворах сульфата цинка и сульфата меди (II); растворы разделены полупроницаемой перегородкой (П), которая препятствует смешиванию растворов, но пропускает ионы.

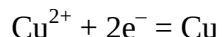
При стандартных условиях и отсутствии нагрузки во внешней цепи (цепь разомкнута) в полуэлементах устанавливаются равновесия, которым соответствуют стандартные значения электродных потенциалов:



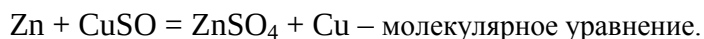
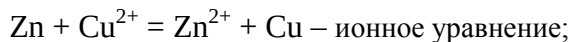
При работе элемента, т.е. при замкнутой цепи, цинк окисляется:



Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду, где происходит восстановление ионов меди:



Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе, получается при сложении уравнений обеих полуреакций:

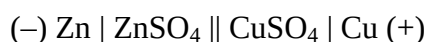


Эта реакция называется **токообразующей реакцией** гальванического элемента.

Таким образом, в медно-цинковом элементе источником электрического тока является самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция вытеснения меди из раствора сульфата меди более активным металлом – цинком.

Каждый ХИТ состоит из двух электродов, один из которых является поставщиком электронов, а другой их принимает. При этом на одном электроде возникает избыток электронов (в данном примере – на цинке), а на другом – их недостаток (на меди). Электрод с избытком электронов называется **отрицательным полюсом** элемента, а электрод с недостатком электронов – **положительным полюсом**. Отрицательным полюсом элемента является более активный металл, на котором имеется избыток электронов в результате протекания полуреакции окисления. Положительным полюсом элемента является более благородный металл, на котором имеется недостаток электронов в результате протекания полуреакции восстановления.

Краткая запись медно-цинкового элемента представляет собой схему, в которой слева указывается отрицательный электрод с электролитом, затем через двойную черту второй электролит с положительным электродом:

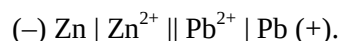


Такая запись называется **электрохимической схемой** гальванического элемента.

Пример 3. Определите анод и катод в свинцово-цинковом гальваническом элементе и напишите его электрохимическую схему.

Решение. Стандартный электродный потенциал свинца ($-0,13 \text{ В}$) более положителен, чем цинка ($-0,76 \text{ В}$), поэтому анодом будет цинк, а катодом – свинец.

В условии задачи конкретно не указывается, в растворы каких солей погружены цинк и свинец, но ясно, что в составе этих солей должны быть ионы Zn^{2+} и Pb^{2+} , поэтому электрохимическую схему гальванического элемента записываем в кратком виде:



5.2. Электродвижущая сила химического источника тока

Разница потенциалов электродов химического источника тока, находящихся в состоянии равновесия (при разомкнутой внешней цепи) называется электродвижущей силой (ЭДС). ЭДС – это теоретическое напряжение источника тока. Обозначение ЭДС – E , единица измерения – вольт (В).

Электродвижущая сила химического источника тока может быть вычислена двумя способами.

1. По энергии Гиббса токообразующей реакции.

Энергия Гиббса (ΔG) и ЭДС (E) связаны соотношением:

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E,$$

где n – число электронов, участвующих в электродных реакциях, F – постоянная (число) Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл/моль}$).

Для стандартных условий энергия Гиббса токообразующей реакции может быть вычислена по справочным данным (пособие 10):

$$\Delta G^{\circ} = \Sigma \Delta_f G^{\circ}_{\text{прод}} - \Sigma \Delta_f G^{\circ}_{\text{реак}},$$

а затем и ЭДС:

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF}$$

Для медно-цинкового элемента:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta_f G^{\circ}(\text{ZnSO}_4) - \Delta_f G^{\circ}(\text{CuSO}_4) = -212,3 \text{ кДж/моль}$$

$$E^{\circ} = \frac{212300}{2 \cdot 96500} = 1,10 \text{ В}$$

2. По разности электродных потенциалов.

В справочниках приведены значения электродных потенциалов при стандартных условиях, вычисленные по энергии Гиббса для отдельных электродных полуреакций. Стандартный электродный потенциал меди равен +0,34 В, а цинка –0,76 В. Тогда ЭДС медно-цинкового элемента при стандартных условиях будет равна:

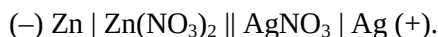
$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{Cu}) - \varphi^{\circ}(\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}$$

При условиях, отличающихся от стандартных, вначале необходимо вычислить потенциалы электродов по уравнению Нернста.

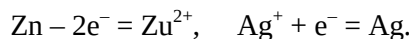
На измерениях ЭДС основан электрохимический метод исследования (метод ЭДС), позволяющий определять термодинамические свойства химических соединений (энергию Гиббса, энтальпию образования) а также растворимость малорастворимых веществ.

Пример 4. Гальванический элемент состоит из цинкового и серебряного электродов в растворах их нитратов. Составьте электрохимическую схему элемента, напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Вычислите ЭДС: а) при стандартных условиях; б) при концентрациях 0,01 М (нитрат цинка) и 2 М (нитрат серебра) и стандартной температуре (25 °С).

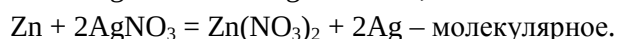
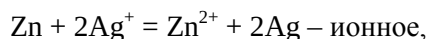
Решение. 1) Цинк, как более активный металл, является анодом, а серебро – катодом, поэтому электрохимическая схема данного гальванического элемента такая:



2) Электродные процессы:



3) Уравнение токообразующей реакции:



4) Электродвижущая сила элемента при стандартных условиях:

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}} = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

5) Электродный потенциал цинка при концентрации 0,01 М:

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = -0,76 - 0,059 = -0,82 \text{ В}.$$

6) Электродный потенциал серебра при концентрации 2 М:

$$\varphi_{\text{Ag}} = 0,80 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 2 = 0,80 + 0,018 = 0,82 \text{ В}.$$

7) Электродвижущая сила элемента при данных концентрациях:

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = 0,82 - (-0,82) = 1,64 \text{ В}.$$

Пример 5. В гальваническом элементе электродами является марганец и другой менее активный неизвестный металл. Стандартная ЭДС равна 1,98 В. Из какого металла изготовлен второй электрод?

Решение. Находим электродный потенциал неизвестного металла:

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Me}} - \varphi^{\circ}_{\text{Mn}}; \quad 1,98 = \varphi^{\circ}_{\text{Me}} - (-1,18); \quad \varphi^{\circ}_{\text{Me}} = 0,80 \text{ В}.$$

По таблице электродных потенциалов (пособие 10) находим металл, это серебро.

3. Современные химические источники тока

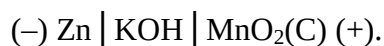
Все современные химические источники тока имеют один общий электролит. В качестве электролита чаще всего используется щёлочь, позволяющая использовать сталь как конструкционный материал корпусов и токоотводов. Растворы кислот применяются редко.

В качестве материалов отрицательного электрода (восстановителя) используются главным образом магний, цинк, свинец, железо и кадмий. Интенсивно изучается возможность использования лития. Кроме листового металла, применяются порошки этих металлов. Металлический порошок с добавками прессуется на токоотвод (чаще всего это сетка из того же металла).

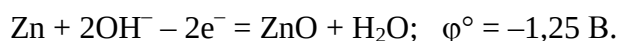
В качестве материала положительного электрода (окислителя) используют оксиды и галогениды тяжёлых металлов: PbO_2 , HgO , MnO_2 , CuCl и др. Положительные электроды конструктивно изготавливаются прессованными в брикет или нанесёнными на токоотвод (металлическую сетку). Для электропроводности к окислителям добавляют порошки металлов или графита.

По принципу действия химические источники тока делятся на 3 группы: **первичные** (гальванические элементы), **вторичные** (аккумуляторы) и **топливные элементы**.

Первичными источниками тока (гальваническими элементами) называют химические источники тока одноразового действия. Самым распространённым является **марганцево-цинковый элемент** со щёлочным электролитом:



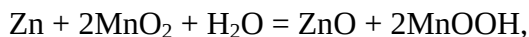
При работе этого элемента на цинковом электроде происходит окисление цинка с освобождением электронов:



На положительном электроде идёт восстановление диоксида марганца с потреблением электронов, пришедших от цинкового электрода через внешнюю цепь:



Суммарная токообразующая реакция элемента



а электродвижущая сила элемента равна:

$$E^\circ = 0,35 - (-1,25) = 1,60 \text{ В}$$

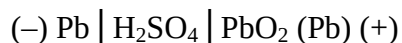
Конструктивно цинковый электрод изготовлен в форме стаканчика, а положительный электрод представляет собой цилиндр, спрессованный из смеси диоксида марганца и графитового порошка вокруг угольного стержня – токоотвода.

5.4. Аккумуляторы

Аккумуляторами называются химические источники тока *многократного действия* или *вторичные источники тока*. После разряда они подлежат заряду с целью восстановления их работоспособности. При заряде на электродах аккумулятора протекают электрохимические процессы, прямо противоположные реакциям разряда. В результате заряда активные материалы переводятся в исходное (заряженное) состояние.

При заряде аккумулятор подключается к источнику постоянного тока – выпрямителю. Срок службы аккумуляторов колеблется от нескольких до 15–20 лет, а число зарядно-разрядных циклов составляет от 300–500 до 15–16 тысяч циклов.

Самым распространённым является свинцовый (автомобильный) аккумулятор:

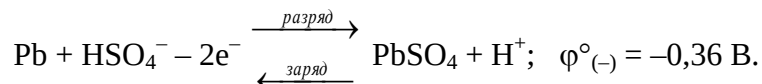


Электроды свинцового аккумулятора представляют собой свинцовые решётки, заполненные рыхлым (в виде губки) металлическим свинцом у отрицательных пластин и диоксидом свинца у положительных. Благодаря большому разрядному току аккумулятор широко используется для запуска двигателей внутреннего сгорания на автомобильном транспорте: 70–80% добываемого в мире свинца расходуется на производство этих аккумуляторов.

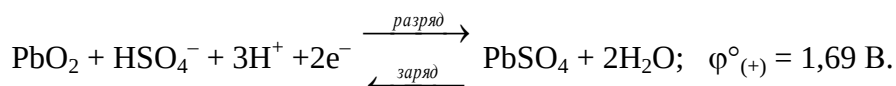
В свинцовом аккумуляторе в качестве электролита применяется серная кислота с концентрацией 33–37 %. Диссоциация её при этой концентрации происходит по схеме:



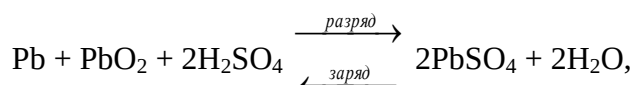
поэтому в электродных реакциях принимают участие ионы HSO_4^- . На отрицательном электроде губчатый свинец при разряде окисляется, образуя малорастворимый сульфат свинца; при заряде происходит обратная реакция:



На положительном электроде при разряде происходит восстановление диоксида свинца до сульфата свинца, а при заряде происходит обратная реакция:



Суммарная токообразующая реакция в аккумуляторе:



называется реакцией двойной сульфатизации, а стандартная ЭДС аккумулятора составляет:

$$E^\circ = 1,69 - (-0,36) = 2,05 \text{ В.}$$

5.5. Топливные элементы

Идея создания топливных элементов принадлежит немецкому физико-химику В. Оствальду. Он предложил (1894) вместо сжигания угля на тепловых электростанциях (с КПД равным в то время 10%) применять его электрохимическое окисление с теоретически возможным КПД, равным 80–90 %. Более 100 лет исследований в этом направлении не позволяют и в настоящее время осуществить этот процесс из-за очень низкой химической активности угля. Но реализовано электрохимическое окисления таких высокоактивных топлив, как водород и гидразин.

Топливные элементы – это источники электроэнергии длительного действия, работающие за счёт непрерывного подвода топлива и окислителя. На **рис. 5** приведена схема кислородно-водородного топливного элемента, в котором происходит электрохимическое окисление водорода кислородом.

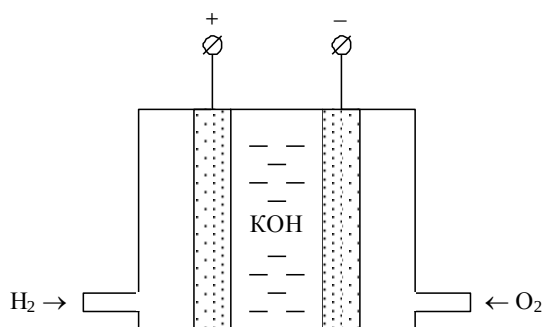
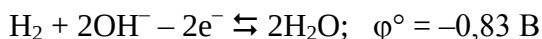


Рис. 5. Схема кислородно-водородного топливного элемента

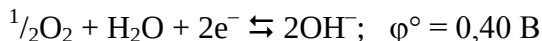
Электролитом элемента является концентрированный раствор гидроксида калия, а электроды изготовлены из двухслойного пористого никеля. Мелкопористый слой электродов обращён в сторону электролита и пропитан им. Крупнопористый слой обращён в сторону газов. Таким образом, на электродах создана развитая поверхность контакта трёх фаз: твёрдой, жидкой и газообразной. Электрохимическая схема этого элемента записывается так:



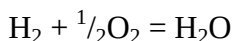
Водород адсорбируется на поверхности никеля и доставляется по его развитой поверхности к точкам контакта с электролитом. Потенциал электрода обусловлен равновесием реакции окисления водорода:



Кислород после адсорбции на никеле и доставки к зоне реакции обеспечивает положительный потенциал электрода за счёт равновесия электрохимической реакции восстановления:



При замыкании внешней цепи равновесие на электродах смещается вправо и суммарная токообразующая реакция – это реакция образования воды:



Стандартная величина ЭДС водородно-кислородного топливного элемента равна:

$$E^\circ = 0,40 - (-0,83) = 1,23 \text{ В.}$$

Батарея таких топливных элементов, созданная в США под руководством Ф. Бэкона, обеспечила электропитанием космические корабли серии «Аполлон» во время полётов на Луну.

5.6. Концентрационные элементы

Элемент с одинаковыми электродами, но с разной концентрацией растворов в полуэлементах называется **концентрационным**. Он работает за счёт выравнивания концентрации ионов в растворах, и его ЭДС зависит только от соотношения концентраций в полуэлементах.

Рассмотрим в качестве примера концентрационный элемент:



Электродные потенциалы серебра в левом (φ_1) и правом (φ_2) полуэлементах равны:

$$\varphi_1 = \varphi^\circ_{\text{Ag}} + 0,059 \lg C_1; \quad \varphi_2 = \varphi^\circ_{\text{Ag}} + 0,059 \lg C_2$$

Если $C_1 < C_2$, то $\varphi_1 < \varphi_2$, следовательно, левый электрод является анодом, а правый катодом. ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = (\varphi^\circ_{\text{Ag}} + 0,059 \lg C_2) - (\varphi^\circ_{\text{Ag}} + 0,059 \lg C_1)$$

$$E = 0,059 \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Концентрационные элементы используются для определения растворимости малорастворимых веществ и констант нестойкости комплексных ионов.

Пример 6. Вычислите ЭДС медного концентрационного элемента, если концентрация ионов Cu^{2+} у одного электрода равна 1 М, а у другого 10^{-3} М.

Решение.

$$E = 0,059 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} = 0,059 \cdot \lg \frac{1}{10^{-3}} = 0,059 \cdot \lg 10^3 = 0,177 \text{ В}$$

Задания для самостоятельной работы и тест для самоконтроля приводятся в следующей лекции, в которой заканчивается рассмотрение этой темы.

Лекция 12

Тема 12. Электрохимические процессы (окончание)

Содержание лекции.

6. Электролиз
 - 6.1. Сущность электролиза
 - 6.2. Количественные закономерности электролиза
 - 6.3. Электролиз на инертных электродах
 - 6.4. Электролиз на активных анодах
 - 6.5. Применение электролиза
7. Электрохимическая коррозия металлов
8. Защита металлов от коррозии
9. Тест для самоконтроля
10. Задания для самостоятельной работы

Нумерация элементов содержания, рисунков и примеров в этой лекции является продолжением предыдущей лекции.

6. Электролиз

6.1. Сущность электролиза

Электролизом называются окислительно-восстановительные процессы, протекающие при прохождении через электрохимическую систему постоянного электрического тока от внешнего источника. Электрохимическая система подобного типа называется **электролизером**.

Сущность электролиза рассмотрим на примере электролиза расплавленного хлорида натрия с применением инертных угольных электродов в электролизёре, схема которого приведена на рис. 6.

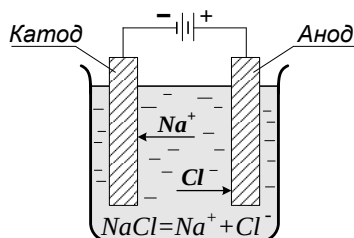
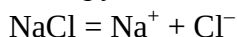
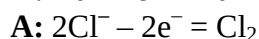
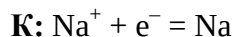


Рис. 6. Схема электролизёра для электролиза расплава хлорида натрия

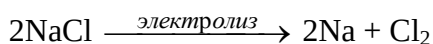
При плавлении хлорид натрия диссоциирует на ионы:



На катоде происходит восстановление катионов натрия, а на аноде — окисления анионов хлора:



Суммируя схемы электродных процессов (полуреакций), получаем общее уравнение:



Эта реакция не может протекать самопроизвольно, т.к. её энергия Гиббса положительна; энергия, необходимая для её протекания, поступает от внешнего источника электроэнергии.

6.2. Количественные закономерности электролиза

Количественными показателями электролиза являются масса полученных веществ, плотность тока, выход по току, напряжение разложения.

Масса вещества, разложившегося или образовавшегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству пропущенного электричества и молярной массе эквивалентов этого вещества (**первый закон Фарадея**):

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{M_{\text{эк}} \cdot Q}{n \cdot F},$$

где m – масса разложившегося или образовавшегося вещества (г); $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента вещества (г/моль эк); Q – количество электричества (Кл), I – сила тока (А); τ – продолжительность электролиза (с); F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль = 96500 А·с/моль = 26,8 А·ч/моль); n – число электронов, участвующих в электродной реакции.

Анализ этой формулы позволяет сделать следующие выводы.

1) Если $Q = I \cdot \tau = 96500$ Кл, то $m = M_{\text{эк}}$. Это означает, что для разложения или получения одного моль эквивалента вещества (имеются в виду окислительно-восстановительные эквиваленты) необходимо пропустить через электролит 96500 Кл, или 26,8 А·ч электричества (**второй закон Фарадея**).

2) Если $Q = I \cdot \tau = 1$ Кл, то $m = M_{\text{эк}}/(n \cdot F)$. Отношение $M_{\text{эк}}/(n \cdot F)$ называется электрохимическим эквивалентом. **Электрохимическим эквивалентом вещества** ($k_{\text{эл}}$) называется масса этого вещества, образующаяся или разлагающаяся при прохождении через электролит одного кулона электричества.

Выход по току – это отношение массы, объема или количества фактически полученного вещества к теоретическому, рассчитанному по законам Фарадея. Он всегда меньше 100 %, т.к. потери электричества при электролизе неизбежны. Выход по току обозначают η (или $V_{\text{т}}$) и выражают в долях от единицы или в процентах. В практических расчетах выход по току входит в формулу первого закона Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} \cdot \eta$$

Снижение выхода по току от 100 % обусловлено одновременным протеканием на электроде, кроме основных, ещё и побочных процессов (например, одновременным выделением на катоде металла и водорода), утечками тока с электролизера и рядом других причин.

Выход по току для какого-либо вещества может быть рассчитан и как отношение количества электричества, затраченного на получение (разложение) данного вещества, к общему количеству электричества, прошедшему через электролизёр.

Примечание. Существуют электрохимические устройства, для которых выход по току равен 100 %. Они используются для измерения прошедшего по цепи количества электричества путем регистрации количества прореагировавшего вещества. Они называются **кулонометрами**.

Плотностью тока называется отношение силы тока к рабочей поверхности электрода; эта характеристика процесса электролиза обозначается символом i , единица измерения А/м². Чем выше плотность тока, тем больше скорость и производительность электролизёра. В промышленных электролизёрах плотность тока составляет от 1000 до 30000 А/м².

Напряжением разложения ($E_{\text{р}}$) называется разность равновесных потенциалов анода и катода; это то минимальное теоретическое напряжение, которое необходимо подать на электролизёр от выпрямителя для того, чтобы пошли процессы анодного окисления и катодного восстановления. Для стандартных условий используют понятие **стандартного** напряжения разложения:

$$E^{\circ}_{\text{р}} = \varphi^{\circ}_{\text{ан}} - \varphi^{\circ}_{\text{кат}},$$

которое можно вычислить по справочным таблицам стандартных электродных потенциалов. Напряжение разложения численно равно ЭДС гальванического элемента, в котором протекает суммарная реакция противоположного направления, чем при электролизе в электролизере. Поэтому, как и ЭДС гальванического элемента, напряжение разложения можно рассчитать с использованием термодинамических данных.

При работе электролизёра происходит отклонение потенциалов электродов от равновесных значений. Это явление называется **поляризацией** электродов. Причина поляризации – кинетическая. Электрохимическая реакция – это сложный гетерогенный многостадийный процесс, в котором имеется лимитирующая стадия, которая определяет скорость всего процесса. Это может быть или стадия перехода электрона через границу раздела фаз, или транспортные стадии (подвод участников реакции к электроду или отвод продуктов от электрода). Кинетическое торможение процесса вызывает поляризацию электродов.

Поляризация приводит к тому, что напряжения разложения недостаточно для проведения электролиза. Для осуществления электролиза напряжение на электродах должно быть выше напряжения разложения на величину **перенапряжения**. В табл. 1 приведены данные о перенапряжении водорода и кислорода при их получении на различных электродах.

Т а б л и ц а 1.

Перенапряжение водорода и кислорода

Электрод	Перенапряжение водорода, В	Электрод	Перенапряжение кислорода, В
Платина (чернь)	0	Никель	+0,12
Серебро	–0,10	Платина (чернь)	+0,24
Никель	–0,14	Железо	+0,24
Железо	–0,17	Медь	+0,25
Медь	–0,19	Свинец	+0,30
Кадмий	–0,39	Серебро	+0,40
Свинец	–0,40	Кадмий	+0,42

Пример 7. Какая масса меди выделяется на катоде при электролизе раствора сульфата меди (II) в течение 40 минут при силе тока 12 А?

Решение. Молярная масса эквивалентов меди равна 31,8 г/моль, время 40 мин переводим в секунды (2400 с), массу меди вычисляем по первому закону Фарадея:

$$m = \frac{31,8 \cdot 12 \cdot 2400}{96500} = 9,5 \text{ г}$$

Пример 8. При какой силе тока можно получить на катоде 100 г никеля, подвергая электролизу раствор NiSO_4 в течение 5 часов?

Решение. Молярная масса эквивалента никеля равна молярной массе атомов (58,7 г/моль), деленной на валентность (2), т.е. 29,35 г/моль-эк. Время переводим в секунды: 18000 с. Из математического выражения первого закона Фарадея выражаем и вычисляем силу тока:

$$I = \frac{m \cdot F}{M_{\text{эк}} \cdot \tau} = \frac{100 \cdot 96500}{29,35 \cdot 18000} = 18,2 \text{ А}$$

Пример 9. Какое время следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор AgNO_3 для выделения 0,27 г серебра?

Решение. Из закона Фарадея выражаем и вычисляем время электролиза:

$$\tau = \frac{m \cdot F}{M_{\text{эк}} \cdot I} = \frac{0,27 \cdot 96500}{107,87 \cdot 0,5} = 483 \text{ с} \approx 8 \text{ мин}$$

Пример 10. При электролизе раствора сульфата некоторого двухвалентного металла на катоде выделилось 104,8 г металла. Сила тока была равна 5 А, время электролиза 10 ч. Какой металл был получен при электролизе?

Решение. По закону Фарадея вычисляем молярную массу эквивалента металла:

$$M_{\text{эк}} = \frac{m \cdot F}{I \cdot \tau} = \frac{104,8 \cdot 96500}{5 \cdot 10 \cdot 3600} = 56,2 \text{ г/моль}$$

Поскольку молярная масса атомов металла равна молярной массе эквивалента, умноженной на валентность, то ее значение равно 112,4 г/моль. По периодической системе находим металл, это кадмий.

Пример 11. При электролизе раствора нитрата серебра в течении 5 ч при силе тока 30 А на катоде выделилось 576 г серебра. Определить выход по току.

Решение. Вычисляем теоретическую массу серебра:

$$m = \frac{M_{\text{ЭК}} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{107,87 \cdot 30 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 603,6 \text{ г}$$

Находим выход по току:

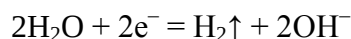
$$\eta = \frac{576}{603,6} \cdot 100 = 95,4\%$$

6.3. Электролиз на инертных электродах

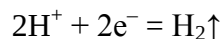
В водных растворах процесс электролиза осложняется наличием воды. Среда растворов солей всех металлов, кроме щелочных, кислотная вследствие гидролиза. Поэтому выделение водорода наблюдается при электролизе всех солей металлов средней активности от водорода до марганца, вследствие восстановления ионов водорода. Интенсивность выделения водорода зависит от концентрации раствора, температуры, материала и состояния поверхности катода, плотности тока и других условий проведения электролиза.

Исходя из закономерностей восстановления металлов из растворов их солей, ряд напряжений условно делится на три части:

1. Активные металлы (от лития до титана включительно); они не восстанавливаются на катоде, вместо них идет восстановление воды:



2. Металлы средней активности (от марганца до свинца); они на катоде восстанавливаются, но одновременно идет восстановление ионов водорода вследствие кислотности среды:



3. Малоактивные металлы (они расположены после водорода); эти металлы восстанавливаются на катоде без восстановления ионов водорода.

Пример 12. Опишите электролиз растворов NaCl, NiSO₄ и K₂SO₄.

Решение. При описании электролиза приводят схему диссоциации вещества, уравнения полуреакций на катоде (К) и на аноде (А), уравнения вторичных процессов, если они имеют место, и общее уравнение электролиза.

1) Рассмотрим вначале электролиз раствора хлорида натрия.

Электролитическая диссоциация: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Процесс на катоде **К**: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

Вторичный процесс: $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$

Процесс на аноде **А**: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$

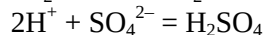
Общее уравнение: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH}$

2) Электролиз раствора сульфата никеля:



К: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$

А: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$



Общее уравнение: $2\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Ni} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

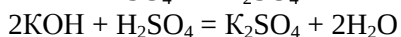
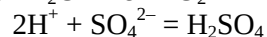
3) Раствор сульфата калия K₂SO₄:



К: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



А: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

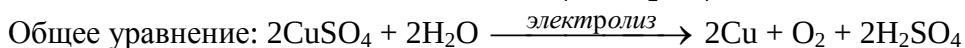
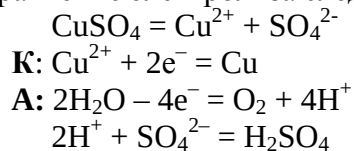


Общее уравнение: $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

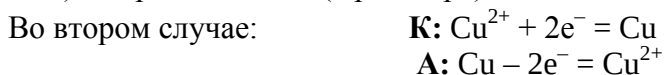
6.4. Электролиз на активных анодах

Если анод электролизера изготовлен из обычного металла, то электродный потенциал этого металла ниже, чем потенциал окисления анионов соли или молекул воды, находящихся в растворе. В этом случае при электролизе происходит окисление (растворение) анода. Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди (II) при применении анода из графита и из меди.

В первом случае схемы и уравнение электролиза следующие:



Из общего уравнения следует, что при электролизе образуется медь (на катоде), кислород (на аноде) и серная кислота (в растворе).



Видно, что в этом случае новых веществ не образуется, но происходит перенос меди с анода на катод: на аноде медь растворяется, а на катоде выделяется. Такие процессы применяются для очистки металлов от примесей (рафинирования металлов). В электролизерах, предназначенных для рафинирования металлов, равновесные потенциалы электродов одинаковы, а напряжение разложения равно нулю. Поэтому на электролизёр подаётся небольшое напряжение (например, при рафинировании золота 0,6–0,8 В), равное лишь величине перенапряжения.

6.5. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях техники и в научных исследованиях. В химической промышленности электролизом воды получают водород и кислород (для повышения электропроводности электролиз воды ведут в растворе NaOH), тяжёлую воду, хлор и щелочи из растворов NaCl и KCl; фтор (при электролизе расплава фторида натрия, насыщенного фтороводородом), а также пероксид водорода, перманганат калия, хлораты, перхлораты и многие другие продукты.

В цветной металлургии электролизом водных растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, железо, олово, индий, свинец и др., а электролизом расплавов – алюминий, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы.

Электролиз с растворимым анодом применяется для рафинирования меди, свинца, олова, цинка, серебра, золота и др., а также для нанесения металлических покрытий на изделия.

С помощью электролиза проводят электрохимическую обработку металлов и полупроводников: травление, полирование, анодирование и т.д.

Применением электролиза являются процессы гальваностегии и гальванопластики. Гальваностегией называются процессы нанесения путем электролиза на поверхность металлических изделий слоев других металлов для предохранения этих изделий от коррозии, придания твердости, а также в декоративных целях. Наиболее часто в этих целях применяется хромирование, цинкование, кадмирование и никелирование.

Гальванопластикой называются процессы получения металлических копий с рельефных изделий электроосаждением металла. Путем гальванопластики изготавливаются матрицы для прессования изделий из пластмасс, для тиснения кожи и картона, печатные платы радиотехнических устройств и т.д.

7. Электрохимическая коррозия металлов

Коррозией называется разрушение металлов вследствие химического воздействия окружающей среды. При коррозии металлы окисляются и теряют присущие им свойства. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате нарушения целостности трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.д. Потери металлов от коррозии составляют 8–10 % от ежегодного их выпуска.

По механизму протекания коррозия подразделяется на два типа:

- 1) химическая; это взаимодействие металлов с сухими газами и неэлектролитами;
- 2) электрохимическая; это взаимодействия металлов с растворами электролитов.

К электролитам относится вода обычная и морская, растворы солей, кислот и щелочей, влажные газы. Во влажных газах и в воздухе содержатся пары воды, которые адсорбируются на поверхности металлов, образуя тонкую невидимую для глаз пленку жидкой воды, в которой растворяются кислород, углекислый газ, сернистые газы, оксиды азота и другие газы, присутствующие в атмосфере; при этом образуются кислоты. Таким образом, во влажном воздухе на металлы действуют растворы электролитов.

Электрохимическая коррозия является следствием возникновения **коррозионных гальванических микроэлементов**, состоящих из катодных и анодных участков. Их появление происходит по следующим причинам:

- 1) неоднородность поверхности металла вследствие примесей, ударов и изгибов, наличия участков с разной степенью обработки и т.д.;
- 2) неоднородность жидкой фазы, в которой происходит коррозия из-за различия концентрации ионов, pH среды, неравномерного доступа кислорода и т.д.;
- 3) различие внешних условий: температуры, давления, действия электрического поля и т.д.

При возникновении коррозионного гальванического микроэлемента процесс электрохимической коррозии можно представить состоящим из четырёх стадий.

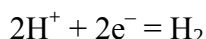
1. Окисление той части металла, которая имеет меньшее значение электродного потенциала; эта часть в коррозионном гальваническом микроэлементе является анодом.
2. Переход электронов по металлу от анодного к катодному участку.
3. Перенос заряда ионами в электролите.
4. Восстановление окислителя на катодном участке поверхности металла.

При электрохимической коррозии наиболее распространенными окислителями являются растворённый в щелочных растворах кислород и катионы водорода в кислой среде.

Растворенный в воде и щелочных растворах кислород восстанавливается на катодных участках металла по уравнению:



Катионы водорода в кислых растворах (кислород в кислой среде не растворяется) восстанавливаются по уравнению:



Катодные и анодные участки в металлах чередуются и имеют очень малые размеры, т.е. речь идет о микроанодах и микрокатадах и, как указывалось выше, о гальванических микроэлементах. Таким образом, электрохимическая коррозия заключается в работе огромного числа гальванических микроэлементов, при которой происходит анодное окисление металла.

Коррозионный гальванический микроэлемент, в отличие от обычного гальванического элемента, является короткозамкнутым. Его запись не отличается от записи электрохимической схемы обычного гальванического элемента, но для сокращения в ней не указывают окисленную форму. Например, коррозия железа в контакте с углеродом (обычная углеродистая сталь) во влажной атмосфере происходит в результате возникновения гальванических микроэлементов, анодными участками которых является металл, а катодными – включения углерода (рис. 7).

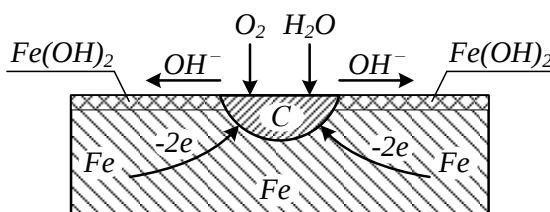


Рис. 7. Схема образования коррозионных гальванических микроэлементов в углеродистой стали, находящейся во влажном воздухе

Полная и сокращенная форма записи такого элемента имеют вид:



Коррозия железа является результатом работы этого элемента. При коррозии железа идут следующие процессы:



Коррозия металла ускоряется или замедляется при его контакте с другими металлами.

Ускорение коррозии происходит при контакте металла с *менее активным металлом*, расположенном в ряду электрохимической активности металлов правее, так как в этом случае данный металл в коррозионной гальванической паре становится анодом (рис. 8,а). При контакте металла с *более активным металлом* коррозия основного металла наоборот замедляется, т.к. в коррозионной гальванической паре этот металл является катодом (рис. 8,б). По этой причине кровельное железо покрывают более активным металлом цинком, а не оловом или медью. тивным (2) металлом.

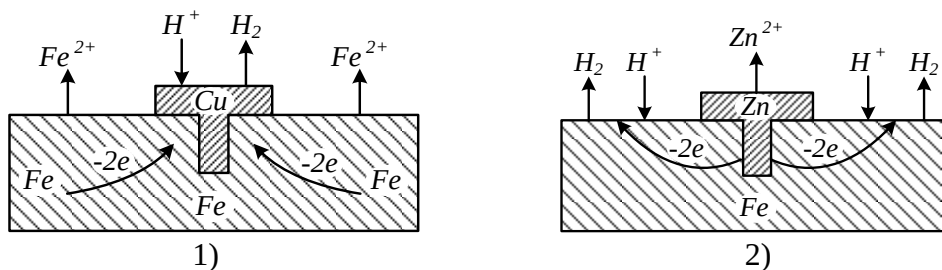


Рис. 8. Схема коррозии железа в кислой среде при контакте с менее активным (а) и более активным (б) металлом

8. Защита металлов от коррозии

Применяются различные способы защиты металлов от коррозии.

Легирование металлов. Легированием металлов называется процесс введения в их состав других металлов, то есть получение сталей и сплавов, обладающих высокой устойчивостью против коррозии. Наиболее распространено легирование хромом, никелем и титаном.

В химическом машиностроении широко применяется нержавеющая сталь X18H9T, в состав которой входит хром (18 %), никель (9 %), титан (около 1 %), железо (остальное). На поверхности этой стали образуется тонкая пленка сложного оксида $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, обладающая высокой устойчивостью к действию воды и кислот.

Металлические покрытия. Для покрытия малостойких против коррозии металлов применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, алюминий, цинк, кадмий, олово и др. Покрытия наносят распылением расплавленного металла, электролизом, химическим осаждением и другими методами.

Покрытия подразделяются на опасные и неопасные. Опасным является покрытие менее активным металлом: в этом случае при повреждении покрытия корродирует основной металл, который в коррозионном гальваническом элементе является анодом. Неопасным является покрытие более активным металлом: в этом случае при повреждении покрытия корродирует металл покрытия.

Пример 13. Отверстия в медном самоваре и железном котелке запаяли оловом. Через некоторое время котелок прохудился, а самовар нет. Почему?

Решение. Олово в ряду напряжений расположено правее железа. Это означает, что олово – менее активный металл, поэтому при повреждении покрытия началась коррозия железа, и котелок прохудился. Но по отношению к меди олово расположено в ряду напряжений левее, т.е. является более активным

металлом, поэтому даже при появлении нарушений в покрытии корродирует олово, а не медь, и самовар ещё долгое время исправен.

Неметаллические покрытия. Они подразделяются на неорганические и органические. Самыми распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные, фосфатные и нитридные пленки на поверхности металлов, а органические – лаки, краски, полимеры и резина.

Химическое пассивирование. Пассивированием металлов называется процесс образования на их поверхности устойчивых к коррозии оксидных плёнок. Такие защитные плёнки образуются, например, при обработке некоторых металлов (железа, алюминия, хрома, ванадия и др.) концентрированной азотной и концентрированной серной кислотами.

Электрохимическая защита. Она применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита: корпус морского судна, трубопровод на дне реки или под землей и т.д. Защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и он становится катодом. В качестве анодов используются куски железного лома. В этом случае процесс окисления (коррозия) идет на аноде, т.е. на кусках железного лома. Принципиальная схема такой защиты приведена на рис. 9.

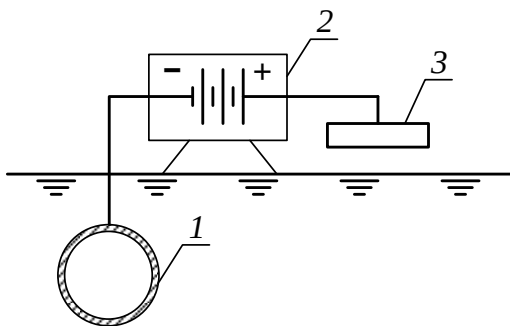


Рис. 9. Схема электрохимической (катодной) защиты трубопровода от коррозии
1 – трубопровод; 2 – станция катодной защиты; 3 – графитовый анод.

Протекторная защита является вариантом электрохимической защиты. При протекторной защите защищаемый металл (корпус судна, нефтепровод, морская нефтяная вышка) соединяется с протектором («жертвенным анодом») из магниевого сплава, опущенного в ту же коррозионную среду (рис. 10).

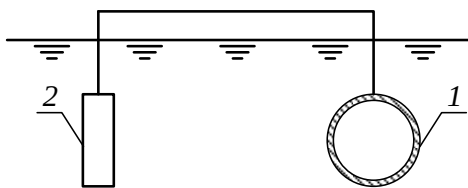


Рис. 9. Схема протекторной защиты трубопровода
1 – изолированный трубопровод;
2 – жертвенный анод из магниевого сплава.

Анод из более активного металла, окисляясь, передаёт отрицательный потенциал защищаемому металлу. Если сталь имеет собственный потенциал $-0,44$ В, то протектор должен обеспечить более электроотрицательный потенциал.

Применение ингибиторов коррозии. Ингибиторами называются вещества, добавление которых в коррозионную среду в незначительных количествах заметно снижает скорость коррозии. Ингибиторами являются различные неорганические соединения (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат и гидрофосфаты натрия) и многие органические вещества. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металлов, замедляя или полностью прекращая процесс их анодного окисления.

9. Тест для самоконтроля

(По этой теме тестовые задания включены в задания для самостоятельной работы)

10. Задания для самостоятельной работы

1. В каком ответе **все металлы** вытесняют а) водород из раствора соляной кислоты и в) медь из раствора её соли:

- 1) Mg, Cd, Hg 2) Mg, Zn, Fe 3) Ca, Ni, Cu 4) Bi, Ag, Au?

2. По уравнению Нернста вычислите электродные потенциалы меди и цинка в 0,01 М растворах своих солей при 25 °С.

Ответ: $\varphi(\text{Cu}) = \text{В}$, $\varphi(\text{Zn}) = \text{В}$

3. Укажите схему гальванического элемента, которая составлена **неверно**:

- 1) $\text{Mn} | \text{Mn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ 2) $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$ 3) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$

4. Для серебряно-магниевого гальванического элемента определите ЭДС при стандартных условиях и при концентрациях катионов магния и серебра в растворах солей 0,1 М (Т = 25 °С).

Ответ: 3,16 В **и**

5. Опишите электролиз водного раствора хлорида калия.

6. Опишите электролиз водного раствора сульфата цинка в электролизёре с инертным анодом.

7. Опишите электролиз водного раствора нитрата меди в электролизёре с инертным анодом.

8. Электролиз раствора хлорида никеля (II) в электролизере с инертным анодом проводился 5 ч при силе тока 20 А, выход по току составил 95 %. Определите массу вещества, выделившегося на катоде.

Ответ: 104 г.

9. За 2 ч электролиза раствора хлорида кальция на катоде выделился водород объёмом 112 л (н.у.). Определите силу тока в электролизёре.

Ответ: 134 А.

10. Железный гвоздь поместили в разбавленный раствор серной кислоты, в результате началось выделение пузырьков газа с поверхности. После добавления сульфата меди газ стал выделяться быстрее, а после добавления фосфорной кислоты выделение газа прекратилось. Объясните наблюдаемое явление.

ПЕРЕЧЕНЬ ЗНАНИЙ, УМЕНИЙ И НАВЫКОВ

(целевые установки, учебные достижения)

МОДУЛЬ I.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Тема 1.

Атомно-молекулярное учение и стехиометрия

1. Показывать знание законов атомно-молекулярного учения (сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, простых объемных отношений, Авогадро).
2. Проводить расчеты по соотношениям, которые связывают массу, объем (для газов), количество, молярную массу и молярный объем (для газов) вещества, вычислять состав вещества по его формуле.
3. Выполнять расчеты по газовым уравнениям, по уравнению Клапейрона–Менделеева, приводить объем газообразного вещества к нормальным условиям.
4. Устанавливать простейшие и истинные формулы газообразных соединений по их составу и относительной плотности по другому газу.
5. Проводить простые стехиометрические расчеты по уравнениям реакций: по известной массе (объему) одного вещества вычислять массы (объемы) остальных веществ, участвующих в реакции.
6. Проводить сложные стехиометрические расчеты: при избытке или недостатке вещества, при наличии примесей в веществе, при неполном выходе реакции вследствие её обратимости.
7. Знать закон эквивалентов, проводить расчеты по закону эквивалентов: вычислять эквивалентную и атомную массу химического элемента, используя закон эквивалентов и правило Дюлонга и Пти; вычислять эквивалентные массы кислот, оснований, солей и оксидов по уравнениям реакций.
8. Определять стехиометрическую валентность элементов по формулам соединений и записывать формулы соединений по известной стехиометрической валентности элементов.

Тема 2.

Классификация, свойства и номенклатура неорганических соединений

- 1.(9). Владеть международной номенклатурой неорганических соединений и ионов, знать тривиальные названия распространенных неорганических (HCl , NaOH , NH_3 , CaO , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KClO_3 , NaCl) и органических (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH) соединений.
- 2.(10). Знать основные признаки классификации неорганических соединений (по составу, по свойствам), приводить примеры: оксидов (основных, кислотных, амфотерных, несолеобразующих), оснований (типичных, амфотерных; растворимых, нерастворимых), кислот (безкислородных и кислородсодержащих; одноосновных, двухосновных, трехосновных, сильных и слабых), солей (нормальных, кислых, основных, оксоослей).
- 3.(11). Показывать знание характерных химических свойств соединений основных классов.
- 4.(12). Устанавливать формулу ангидрида кислоты и кислоты, соответствующей данному ангидриду.
- 5.(13). Знать наиболее распространенные способы получения соединений основных классов.
- 6.(14). Показывать знание генетической связи между основными классами неорганических соединений (цепочки превращений).

Тема 3.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

- 1.(15). Определять степень окисления элементов в любом соединении, отличать ОВР от реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов.
- 2.(16). Находить в ОВР окислитель, восстановитель и среду.
- 3.(17). Устанавливать тип ОВР: межмолекулярная, внутримолекулярная, диспропорционирования, конпропорционирования.
- 4.(18). Определять стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса.
- 5.(19). Вычислять эквивалентные массы восстановителей и окислителей.

Тема 4.

Строение атома, периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

- 1.(20). Знать названия, обозначения, заряд и относительную массу частиц, входящих в состав атома.
- 2.(21). Объяснять, чем отличаются изотопы одного и того же химического элемента, записывать символы изотопов, вычислять атомную массу химического элемента по его изотопному составу.
- 3.(22). Понимать теоретические основы (принцип квантования, корпускулярно-волновая двойственность, принцип неопределенности) и знать экспериментальные факты, на которых основана современная модель строения атома.
- 4.(23). Объяснять понятие «атомная орбиталь» и знать наглядные формы её представления, изображать формы граничной поверхности s-, p- и d-орбиталей.
- 5.(24). Знать квантовые числа: названия, обозначения, физический смысл, значения, взаимосвязь.
- 6.(25). Знать закономерности формирования электронных оболочек многоэлектронных атомов: принцип наименьшей энергии, правила Клечковского, принцип Паули, правило Хунда.
- 7.(26). Записывать электронную формулу атома по атомному номеру элемента и указывать в атоме валентные электроны; для валентных электронов уметь записывать графическую формулу.
- 8.(27). Определять значения квантовых чисел для любого электрона в электронной оболочке атома.
- 9.(28). Знать формулировку периодического закона, структуру двух основных форм периодической системы (8- и 18-клеточной), разделение элементов на семейства s-, p-, d- и f-элементов.
- 10.(29). Объяснять физический смысл атомного номера, периода и группы, знать отличия побочной подгруппы от главной в 8-клеточной форме периодической системы.
- 11.(30). Знать и объяснять закономерности изменения в периодах и группах характеристик атомов (радиус и ионизационный потенциал) и свойств элементов и простых веществ (металлические и неметаллические свойства, электроотрицательность, окислительно-восстановительные свойства).
- 12.(31). Объяснять по электронному строению атома и месту элемента в периодической системе химические свойства элемента, а также состав и свойства его оксидов и гидроксидов.

Тема 5.

Химическая связь и строение вещества

- 1.(32). Объяснять содержание основных характеристик химической связи (длина, энергия, валентный угол, дипольный момент) и закономерности изменения длины и энергии связи в однотипных молекулах: неорганических ($\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}$) и органических ($\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$).
- 2.(33). Объяснять причину образования ковалентной связи и её свойства (направленность, насыщенность, полярность, неполярность).
- 3.(34). Изображать схемами метода валентных связей обменный механизм образования химической связи в молекулах H_2 , N_2 , F_2 , HF , H_2O , H_2O_2 , NH_3 , CO_2 .
- 4.(35). Различать в молекулах N_2 и CO_2 σ -связь и π -связь, определять в них кратность химической связи; на примере молекул $\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_2$ и H_2-N_2 объяснять влияние кратности связи на её энергию.
- 5.(36). Знать простейшие молекулы (CO) и ионы (NH_4^+), в которых химическая связь образуется по донорно-акцепторному механизму; определять в них степень окисления, стехиометрическую и электронную валентность элементов.
- 6.(37). Знать и иллюстрировать примерами основные типы гибридизации (sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d^2); определять тип гибридизации по геометрическому строению молекулы (иона) и значению валентного угла и, наоборот, знать геометрическое строение молекул (ионов), соответствующее определённому типу гибридизации (при отсутствии несвязывающих орбиталей).
- 7.(38). Объяснять влияние несвязывающих орбиталей на строение молекул аммиака и воды.
- 8.(39). Объяснять методом молекулярных орбиталей образование и свойства двухатомных молекул и молекулярных ионов, содержащих элементы первого и второго периодов периодической системы.
- 9.(40). Объяснять природу ионной связи; знать, между какими элементами она возникает и как она влияет на свойства веществ; объяснять закономерность изменения степени ионности в рядах однотипных соединений.
- 10.(41). Объяснять металлическую связь и её свойства теорией электронного газа.
- 11.(42). Знать, между какими молекулами образуется водородная связь и как она влияет на свойства соединений (температуру и энтальпию кипения, растворимость).
- 12.(43). Знать, между какими молекулами имеет место ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия и как они влияют на свойства соединений.

13.(44). Знать агрегатные состояния вещества (твердое, жидкое, газ, плазма) и как они отличаются по виду частиц и энергии связи между ними.

14.(45). Для твердого состояния знать классификацию кристаллов по виду частиц в узлах кристаллической решетки и типу взаимодействия между ними (атомные, ионные, металлические, молекулярные) и характерные физико-химические свойства веществ с тем или иным типом кристаллов.

МОДУЛЬ II. **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ**

Тема 6.

Основы химической термодинамики

1.(46). Знать предмет химической термодинамики и параметры стандартного состояния, объяснять понятие «химическая система» и знать типы систем (открытая, закрытая, изолированная).

2.(47). Знать классификацию реакций в химической термодинамике (экзотермические и эндотермические, изохорные и изобарные, самопроизвольные и несамопроизвольные).

3.(48). Объяснять понятия внутренней энергии и энтальпии системы (вещества) и знать их взаимосвязь (первый закон термодинамики).

4.(49). Уметь записывать термохимические уравнения реакций, знать их особенности.

5.(50). Определять, не проводя вычислений, тип реакции (экзотермическая или эндотермическая) при известном и неизвестном значении энтальпии этой реакции.

6.(51). Знать определение понятия «стандартная энтальпия образования вещества»; уметь вычислять её, если известны масса (объем – для газа) простого вещества, взаимодействующего без остатка с другим простым веществом, и количество выделяющегося при этом тепла.

7.(52). По энтальпии образования вещества вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении любой массы (объема – для газа) этого вещества.

8.(53). Знать закон Гесса; вычислять энтальпию реакции по следствию закона Гесса.

9.(54). Вычислять количество тепла, которое выделяется или поглощается при получении известной массы (объема – для газа) продукта или при израсходовании известной массы или объема (для газов) реагента.

10.(55). Объяснять физико-химический смысл энтропии системы и стандартной энтропии вещества; определять по уравнению реакции, не проводя расчетов, как изменяется энтропия (увеличивается, уменьшается) при её протекании.

11.(56). Вычислять энтропию реакции и по полученному результату определять направление её протекания в изолированной системе (второй закон термодинамики).

12.(57). Вычислять энергию Гиббса химической реакции при стандартной и нестандартной температуре и делать выводы о возможности и направлении её самопроизвольного протекания в неизолированной системе.

13.(58). Определять, не проводя вычислений, направление реакции по знакам энтальпии и энтропии этой реакции.

14.(59). Сравнить термодинамическую устойчивость соединений по справочным значениям их стандартной энергии Гиббса образования.

Тема 7.

Химическое равновесие

1.(60). Знать термодинамические признаки химического равновесия; объяснять состояние химического равновесия с позиций химической кинетики, приводить примеры обратимых реакций.

2.(61) Записывать выражение закона действующих масс для равновесия обратимых гомо- и гетерогенных реакций.

3.(62). Вычислять исходную концентрацию реагентов при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов; вычислять равновесную концентрацию всех веществ при известной исходной концентрации реагентов и степени их превращения в продукты.

4.(63). Вычислять константу равновесия при известных равновесных концентрациях реагентов и продуктов или вычисленных по п. 3.

5.(64). Вычислять температуру, при которой константа равновесия равна единице.

6.(65). Устанавливать по принципу Ле Шателье направление смещения химического равновесия при изменении условий проведения реакции.

Тема 8.

Основы химической кинетики

- 1.(66). Объяснять предмет химической кинетики и его отличие от химической термодинамики.
- 2.(67). Знать принципы классификации реакций на гомогенные и гетерогенные; простые и сложные; последовательные, параллельные и цепные; моно-, би- и тримолекулярные; приводить примеры соответствующих реакций.
- 3.(68). Знать закон действующих масс для скорости реакций, записывать кинетические уравнения реакций; для сложных реакций различать кинетический порядок и молекулярность реакции.
- 4.(69). Устанавливать кинетический порядок реакции по зависимости её скорости от концентрации реагентов, вычислять константу скорости реакции по данным о зависимости её скорости от концентрации реагентов.
- 5.(70). Объяснять физический смысл энергии активации и причину увеличения скорости реакции при повышении температуры; знать правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса, проводить по ним прямые и обратные расчёты.
- 6.(71). Объяснять сущность катализа, приводить примеры каталитических реакций, вычислять увеличение скорости или константы скорости реакции при использовании катализаторов (при известных значениях энергии активации реакции без катализатора и при использовании катализатора).

МОДУЛЬ III.

РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Тема 9.

Способы выражения концентрации растворов

- 1.(72). Знать названия, обозначения, определения и соответствующие определения формулы шести способов выражения концентрации растворов: массовая доля, молярная, эквивалентная, титр, моляльность и молярная доля.
- 2.(73). Проводить расчеты на переход от одного способа выражения концентрации к другому.
- 3.(74). Проводить расчеты параметров раствора (концентрация, масса, объем, плотность), полученного методом растворения чистого вещества (твердого, жидкого, газообразного), разбавления водой данного раствора или выпариванием воды из раствора.
- 4.(75). Вычислять концентрацию раствора, получаемого смешиванием двух растворов с известной концентрацией.
- 5.(76). Вычислять массу вещества или объем раствора, необходимые для проведения реакции с другим раствором и массу (объем) вещества полученную при проведении данной реакции.
- 6.(77). Знать закон эквивалентов для реакций в растворах, вычислять концентрацию раствора кислоты или щелочи по результатам основно-кислотного титрования.
- 7.(78). Проводить вычисления, связанные с коэффициентом растворимости вещества.

Тема 10.

Образование и свойства растворов неэлектролитов и электролитов

- 1.(79). Знать сущность химической теории растворения, проводить вычисления, связанные с энтальпией растворения и гидратацией вещества.
- 2.(80). Приводить примеры растворов неэлектролитов, вычислять свойства растворов неэлектролитов: понижение давления пара, повышение и понижение температур кипения и замерзания, осмотическое давление.
- 3.(81). Вычислять молекулярную массу неэлектролита по температурам кипения и замерзания его раствора.
- 4.(82). Приводить примеры растворов электролитов, объяснять механизм их электролитической диссоциации, записывать схемы диссоциации кислот, оснований, солей (средних, кислых, основных).
- 5.(83). Объяснять смысл константы и степени диссоциации электролита, уметь записывать выражения для константы диссоциации слабых электролитов.
- 6.(84). Знать закон разбавления Оствальда и проводить по нему расчеты.
- 7.(85). Вычислять водородный показатель растворов сильных и слабых электролитов.

8.(86). По справочным значениям произведения растворимости вычислять концентрацию насыщенного раствора данного малорастворимого вещества и объем воды, необходимый для растворения данной массы малорастворимого вещества.

Тема 11.

Реакции в растворах электролитов

1.(87). Записывать в молекулярном и ионном виде уравнения ионообменных реакций с участием и образованием нерастворимого вещества, газа, слабого электролита, перевода кислых и основных солей в нормальные.

2.(88). Устанавливать направление ионообменной реакции, если в левой и правой частях её уравнения имеются нерастворимые вещества или слабые электролиты.

3.(89). Определять по формуле соли тип её гидролиза и среду её раствора.

4.(90). Записывать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей.

5.(91). Сравнить соли по полноте их гидролиза (без расчетов).

6.(92). Устанавливать, что происходит с гидролизом данной соли (усиление, ослабление, изменений нет) при разбавлении раствора и введении в её раствор других веществ.

7.(93). Вычислять водородный показатель раствора соли, если известна концентрация H^+ - или OH^- -ионов в этом растворе; вычислять концентрацию H^+ - и OH^- -ионов в растворах солей, если известен водородный показатель этих растворов.

Тема 12.

Электрохимические процессы

1.(94). Объяснять физико-химический смысл электродного потенциала металла, знать свойства ряда напряжений и его условного разделения на три части, знать приблизительное расположение наиболее известных металлов (Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cu, Au) в ряду напряжений.

2.(95). Записывать электрохимические схемы гальванических и концентрационных элементов, катодные и анодные полуреакции и токообразующие реакции.

3.(96). Вычислять ЭДС гальванических и концентрационных элементов при стандартных и нестандартных условиях.

4.(97). Записывать катодные и анодные полуреакции и суммарные реакции электролиза расплавов и растворов солей в электролизёре с инертным и активным анодом.

5.(98). Проводить количественные расчеты по законам Фарадея.

6.(99). Приводить примеры и описывать применение электролиза в химической промышленности (получение водорода и щелочей), в металлургии (получение и рафинирования металлов) и при нанесении покрытий.

7.(100). Знать закономерности протекания электрохимической коррозии металлов и способы их защиты от коррозии.

Желаю всем студентам АВТФ успешного изучения самой интересной естественнонаучной дисциплины, которая называется «Химия»!

Н.Ф. Стась