

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Ухтинский государственный технический университет»**  
**(УГТУ)**

С. П. Яшкильдина

# **Общая химия**

Учебно-методическое пособие

Ухта, УГТУ, 2014

УДК 54(075.8)

ББК 24 я7

Я 96

**Яшкильдина, С. П.**

Я 96      Общая химия : учебно-метод. пособие / С. П. Яшкильдина. – Ухта : УГТУ, 2014. – 102 с.

ISBN 978-5-88179-806-2

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов бакалавриата заочного отделения НГД: специальность 131000 «Нефтегазовое дело». Рассмотрены: программа курса, варианты контрольных заданий, контрольные задания, примеры решения заданий, таблицы справочного характера. Пособие составлено в соответствии с учебной программой.

**УДК 54(075.8)**

**ББК 24 я7**

*Учебное пособие рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом Ухтинского государственного технического университета.*

Рецензенты:

Ю. Н. Митрасов, заведующий кафедрой химии и биосинтеза ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный педагогический университет им. И. Я. Яковлева», профессор, д.х.н.; В. И. Сухарев, доцент Усинского филиала УГТУ, д.т.н.

© Ухтинский государственный технический университет, 2014

© Яшкильдига С. П., 2014

ISBN 978-5-88179-806-2

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ .....	4
ПРОГРАММА.....	7
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	12
ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ.....	13
1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА .....	14
1.1 Строение атома.....	14
1.2 Периодический закон и периодическая система	
химических элементов Д. И. Менделеева.....	20
2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	29
2.1 Химическая связь.....	29
2.2 Строение молекул и ионов.....	43
3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	
И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	48
4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....	53
5. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ	
РАВНОВЕСИЕ .....	58
6. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЁННОГО	
ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ.....	60
7. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ...	64
8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.	
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ .....	67
9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	72
10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....	76
11. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....	81
12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ .....	85
13. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ .....	88
14. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ .....	91
15. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ.....	95
16. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	99

## ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химия является не только общетехнической, но и общеобразовательной дисциплиной. Поэтому любой специалист должен обладать достаточными знаниями в области химии.

Изучение курса химии должно способствовать развитию логического, химического мышления и диалектико-материалистического мировоззрения. В результате изучения курса студенты должны получить современное научное представление о материи и формах её движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений, понимать значение химии в промышленности и сельском хозяйстве. Знание курса химии необходимо для успешного изучения последующих общенаучных и специальных дисциплин. Студенты должны прочно усвоить основные законы и теории химии и овладеть техникой химических расчётов; выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. По курсу химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий, выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение лекций; сдача зачёта по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

*Работа с книгой.* Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. Расположение материала в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике. Изучая курс, пользуйтесь и предметным указателем в конце книги. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций; старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. Внимательно прочитайте текст, напечатанный особым шрифтом. Выявляйте сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Для лучшего запоминания и усвоения изучаемого материала необходимо иметь рабочую тетрадь и заносить в неё формулировки законов, основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т. п. Во всех случаях, когда материал поддаётся систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они очень облегчают запо-

минание и уменьшают объём конспектируемого материала. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену. Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших способов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

*Контрольные задания.* В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но чётко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивация не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу, написать уравнение реакции и т. д. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Каждая контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать чётко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, её нужно доработать в соответствии с указаниями рецензента и выслать на повторное рецензирование вместе с незачтённой работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается.

Вариант задания выбирается в соответствии суммой двух последних цифр номера зачётной книжки, либо по указанию преподавателя (для восстановившихся студентов).

Например, две последние цифры номера зачётной книжки 84, их сумма  $8 + 4 = 12$ , следовательно, необходимо выбрать задания для 1 и 2 контрольной работы из 12 варианта.

*Лабораторные занятия.* Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторные работы. Часть лабораторных работ выполняется в установочный период сессии, часть – во время обзорных занятий.

*Консультации.* Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за письменной консультацией в университет к преподавателю, рецензирующему контрольные работы. Консультации можно получить по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

*Лекции.* В помощь студентам предусмотрены лекции по важнейшим разделам курса, которые читаются в период сессии.

*Зачёт.* Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачёт. Во время сдачи зачёта необходимо изложить ход работы, объяснить результаты выполненных опытов и выводы из них, уметь составить уравнения реакций.

*Экзамен.* К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачёт по лабораторному практикуму.

# ПРОГРАММА

## Введение

Цель курса химии – заложить основу для профессиональной подготовки инженера, дать необходимый объём общих знаний по фундаментальным законам химической науки и специальных знаний по классификации, физико-химическим и пожароопасным свойствам неорганических и органических веществ.

Курс состоит из четырёх разделов, содержание которых охватывает теоретические основы современной химии и направления её дальнейшего развития.

Изучаемые вопросы дисциплины направлены на формирование научного мировоззрения, которые базируются на знаниях, полученных при изучении школьных курсов естественных дисциплин.

## Раздел 1. Теоретические основы химии

### Тема 1. Периодический закон Д. И. Менделеева и строение атома

Краткая история развития представлений о строении атома. Модели строения атома. Квантомеханическая модель атома: квантовые числа. Распределение электронов в многоэлектронных атомах: принцип минимума энергии; правило Клечковского; принцип Паули; правило Хунда.

Достижение химической науки в середине 19 века. История открытия Д. И. Менделеевым периодического закона. Сущность периодического закона. Структура периодической системы. Значение открытия периодического закона для последующего развития химии как науки.

Структура периодической системы. Главная причина периодичности свойств химических элементов. Периодические свойства атомов и ионов элементов. Естественные границы периодической системы.

Атомное ядро. Классификация ядер. Основные ядерные частицы. Изотопы. Понятия радиоактивности, радиоактивного распада. Обнаружение и измерение радиоактивности. Устойчивые и неустойчивые изотопы. Период полураспада. Естественный радиоактивный распад. Цепные ядерные реакции.

### Тема 2. Химическая связь и строение молекул

Теория химического строения. Образование химической связи. Виды химической связи. Электроотрицательность. Полярность связи. Ковалентная связь, механизмы её возникновения. Метод валентных связей. Гибридизация.

Полярность молекул. Метод молекулярных орбиталей. Металлическая связь, возникновение и особенности. Дальнействующие связи. Водородная связь.

Агрегатные состояния вещества. Твёрдое состояние. Кристаллическое и аморфное состояние веществ. Жидкости. Газообразное состояние вещества. Плазменное состояние вещества. Промежуточные состояния вещества.

**Тема 3.** Общая характеристика химических элементов и их соединений. Простые и сложные вещества. Металлы и неметаллы. Оксиды, гидроксиды, соли: состав, номенклатура, классификация, способы получения, свойства. Генетическая связь между классами химических соединений.

## **Раздел 2. Основные закономерности протекания химических процессов**

### **Тема 4.** Термодинамика химических процессов

Предмет и задачи химической термодинамики. Основные понятия и определения химической термодинамики. Понятие термодинамической системы. Параметры состояния и термодинамические функции состояния. Внутренняя энергия системы. Закон сохранения энергии. Энтальпия.

Первый закон термодинамики. Теплоемкость. Тепловые эффекты. Закон Гесса. Теплоты образования и горения вещества.

Второй закон термодинамики и его приложение. Энтропия как мера неупорядоченности системы. Изменение энтропии химических процессах и при фазовых переходах.

Энергия Гиббса как количественная мера вероятности и направленности самопроизвольного протекания химических реакций. Стандартные термодинамические величины. Химико-термодинамические расчёты.

### **Тема 5.** Элементы химической кинетики. Химическое равновесие

Законы и основные понятия химической кинетики. Гомогенные и гетерогенные системы, гомогенные и гетерогенные реакции. Скорость гомогенной и гетерогенной реакции. Молекулярность и кинетический порядок реакции.

Зависимость скорости реакции от природы и концентрации реагирующих веществ. Скорость реакции в гетерогенных системах. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции. Зависимость константы скорости от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации химического процесса.

Влияние катализаторов на скорость химической реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм действия катализаторов.

Константа равновесия обратимой реакции. Связь энергии Гиббса и константы равновесия. Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на равновесие. Влияние температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, добавок инертных газов и катализаторов на химическое равновесие. Принцип Ле Шателье.

### **Раздел 3. Химия растворов. Дисперсные системы**

#### **Тема 6. Вода. Растворы**

Вода. Нахождение в природе. Физические свойства воды. Диаграмма состояния воды. Состав и строение молекулы воды. Химические свойства воды. Жёсткость воды и способы её устранения.

Классификация растворов. Способы выражения состава растворов.

Образование растворов. Сольватация и гидратация. Теории образования растворов. Термодинамические условия образования растворов. Суммарный тепловой эффект растворения вещества.

Растворы неэлектролитов. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Осмотическое давление раствора.

Растворимость и факторы, влияющие на неё: природа вещества и растворителя, агрегатное состояние, внешние условия (температура, давление). Растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Парциальное давление. Закон Дальтона. Взаимная растворимость жидкостей.

#### **Тема 7. Растворы электролитов**

Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Катионы и анионы. Современные представления о процессе диссоциации.

Степень диссоциации. Сила электролитов. Константы кислотности и основности. Сильные электролиты.

Свойства кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации. Ионно-молекулярные уравнения.

Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Гидролиз солей. Константа гидролиза. Факторы, влияющие на степень гидролиза.

### **Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции**

Степень окисления элементов. Окислительно-восстановительные реакции. Методы расстановки коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

Важнейшие окислители и восстановители.

Окислительно-восстановительная двойственность. Внутримолекулярное окисление-восстановление.

### **Тема 9. Гальванические элементы. Коррозия металлов**

Скачок потенциала на границе раздела фаз в электрохимической системе. Двойной электрический слой и его строение. Гальваническая цепь. ЭДС гальванического элемента. Электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста.

Классификация гальванических элементов. Первичные, вторичные, концентрационные, топливные элементы. Химические источники электрической энергии. Аккумуляторы. Химическая и электрохимическая коррозия металлов. Методы защиты от коррозии.

### **Тема 10. Электролиз**

Электролиз расплавов и водных растворов солей. Законы электролиза. Особенности электрохимических реакций при электролизе. Электрохимическая поляризация, перенапряжение.

## **Раздел 4. Физико-химические свойства органических веществ**

### **Тема 11. Основные теоретические положения органической химии**

Предмет органической химии. Важнейшие этапы развития органической химии и промышленности органического синтеза. Органическая химия – теоретическая база химической технологии.

Теория строения органических веществ А. М. Бутлерова. Основы современной теории химического строения и реакционной способности органических веществ.

Классификация органических веществ. Структурные формулы. Изомерия. Экологические проблемы широкого применения продуктов органической химии в народном хозяйстве.

## **Тема 12.** Строение и свойства углеводов

Предельные углеводороды – алканы. Гомологический ряд, общая формула, особенности химического строения, изомерия и номенклатура Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC). Нахождение в природе. Синтез предельных углеводородов. Физические, химические свойства. Применение предельных углеводородов.

Непредельные углеводороды – алкены. Изомерия, номенклатура. Синтез этиленовых углеводородов. Физические, химические свойства. Применение алкенов.

Ацетиленовые углеводороды – алкины. Изомерия, номенклатура, способы получения, физические, химические свойства. Применение алкинов. Непредельные углеводороды с двумя кратными связями. Особенности строения и применения.

Карбоциклические соединения. Циклоалканы. Строение, физические и химические свойства. Применение. Арены. Развитие теории строения бензола. Современные представления о строении бензола. Гомологический ряд бензола. Изомерия, номенклатура. Способы получения, физические и химические свойства. Применение аренов. Конденсированные системы.

Галогенопроизводные углеводородов. Изомерия, номенклатура, способы получения, физические, химические свойства.

## **Тема 13.** Кислородсодержащие органические соединения

Понятие функциональной группы органических соединений. Их классификация, особенности строения.

Спирты. Классификация, номенклатура, изомерия, получение, физические, химические свойства. Применение. Многоатомные спирты.

Простые эфиры. Номенклатура, изомерия, получение, физические, химические свойства (на примере диэтилового эфира). Применение.

Альдегиды и кетоны. Номенклатура, строение, изомерия, получение, физические, химические свойства. Применение. Карбоновые кислоты и их производные.

Предельные и непредельные одноосновные кислоты. Номенклатура, строение, изомерия, получение, физические, химические свойства. Применение.

Сложные эфиры карбоновых кислот. Номенклатура, строение, изомерия, получение, физические, химические свойства. Применение.

Высшие жирные кислоты и высшие спирты. Мыла. Воски, жиры, масла. Применение.

#### **Тема 14.** Азотсодержащие органические соединения

Нитросоединения, способы получения, химические свойства. Алифатические и ароматические амины. Способы получения и свойства. Анилин, анилиновые красители.

#### **Тема 15.** Полимеры и полимерсодержащие материалы

Общие сведения о полимерах и материалах на их основе. Высокомолекулярные соединения и их роль в природе и технике. Основные понятия химии ВМС.

Синтез ВМС: реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

### **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича. – 25-е изд., исправ. – Л. : Химия, 1983. – 702 с.: ил.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. / И. С. Ахметов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1998. – 727 с.: ил.
3. Некрасов, Б. В. Основы общей химии : учеб. / Б. В. Некрасов. – М. : Химия, 1970. – 657 с.: ил.
4. Николаев, Л. А. Общая и неорганическая химия : учеб. / Л. А. Николаев. – М. : Просвещение, 1974. – 624 с.: ил.
5. Практикум по неорганической химии : практикум /Л. В. Бабич [и др.]. – М. : Просвещение, 1991. – 320 с.
6. Глинка, Л. Н. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие / Л. Н. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича. – 24-е изд., исправ. – Л. : Химия, 1986, – 269 с.: ил.

## ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
01	I	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161
	II	181, 201, 221, 241, 261, 281, 301, 321, 341
02	I	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162
	II	182, 202, 222, 242, 262, 282, 302, 322, 342
03	I	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163
	II	183, 203, 223, 243, 263, 283, 303, 323, 343
04	I	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164
	II	184, 204, 224, 244, 264, 284, 304, 324, 344
05	I	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165
	II	185, 205, 225, 245, 265, 285, 305, 325, 345
06	I	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166
	II	186, 206, 226, 246, 266, 286, 306, 326, 346
07	I	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167
	II	187, 207, 227, 247, 267, 287, 307, 327, 347
08	I	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168
	II	188, 208, 228, 248, 268, 288, 308, 328, 348
09	I	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169
	II	189, 209, 229, 249, 269, 289, 309, 329, 349
10	I	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170
	II	190, 210, 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350
11	I	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171
	II	191, 211, 231, 251, 271, 291, 311, 331, 351
12	I	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172
	II	192, 212, 232, 252, 272, 292, 312, 332, 352
13	I	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173
	II	193, 213, 233, 253, 273, 293, 313, 333, 353
14	I	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174
	II	194, 214, 234, 254, 274, 294, 314, 334, 354
15	I	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175
	II	195, 215, 235, 255, 275, 295, 315, 335, 355
16	I	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176
	II	196, 216, 236, 256, 276, 296, 316, 336, 356
17	I	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177
	II	197, 217, 237, 257, 277, 297, 317, 337, 357
18	I	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178
	II	198, 218, 238, 258, 278, 298, 318, 338, 358
19	I	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179
	II	199, 219, 239, 259, 279, 299, 319, 339, 359
20	I	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180
	II	200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360

# 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

## 1.1 Строение атома

Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел ( $n, l, m_l$ ). Квантовые числа принимают не любые, а определённые, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер ( $n$ ), форму ( $l$ ) и ориентацию ( $m_l$ ) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму. Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами ( $n, l, m_l$  и  $m_s$ ). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число  $n$  (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона, число  $l$  (орбитальное) – момент количества движения (энергетический подуровень),  $m_l$  (магнитное) – магнитный момент,  $m_s$  – спин. Спин электрона возникает за счёт вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ( $m_s = \pm 1/2$ ). В табл. 1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне в подуровне.

Заполнение атомных орбиталей для многоэлектронного атома в основном (то есть энергетически наиболее выгодном) состоянии происходит в соответствии с определёнными правилами.

### 1. Принцип минимума энергии

Принцип *минимума энергии* определяет порядок заселения атомных орбиталей, имеющих различные энергии. Согласно принципу минимума энергии, электроны занимают в первую очередь орбитали, имеющие наименьшую энергию. Энергия  $n$  подуровней растёт в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d...$$

Таблица 1 – Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Квантовый				Магнитное квантовое число $m_l$	Число квантовых состояний (орбиталей)		Максимальное число электронов	
уровень		подуровень			в подуровне $(2l+1)$	в уровне $n^2$	в подуровне $(2l+1)$	в уровне $2n^2$
обозначение	главное квантовое число $n$	обозначение	орбитальное квантовое число $l$					
<i>K</i>	1	<i>s</i>	0	0	1	1	2	2
<i>L</i>	2	<i>s</i>	0	0	1	4	2	8
		<i>p</i>	1	-1; 0; +1	3		6	
<i>M</i>	3	<i>s</i>	0	0	1		2	
		<i>p</i>	1	-1; 0; +1	3	9	6	18
		<i>d</i>	2	-2; -1; 0; +1; +2	5		10	
<i>N</i>	4	<i>s</i>	0	0	1		2	
		<i>p</i>	1	-1; 0; +1	3		6	
		<i>d</i>	2	-2; -1; 0; +1; +2	5	16	10	32
		<i>f</i>	3	-3; -2; -1; 0; +1; 2; +3	7		14	

Атом водорода имеет один электрон, который может находиться на любой орбитали. Однако в основном состоянии он должен занимать *1s*-орбиталь, имеющую самую низкую энергию.

В атоме калия последний девятнадцатый электрон может заселить либо *3d*-, либо *4s*-орбиталь. В соответствии с принципом минимума энергии, электрон занимает *4s*-орбиталь, что подтверждается экспериментом.

Следует обратить внимание на неопределённость записи *4f*- и *5d*-, *5f*- и *6d*-. Оказалось, что у одних элементов более низкую энергию имеет *4f*-подуровень, а у других – *5d*-подуровень. То же самое наблюдается для *5f*- и *6d*-подуровней.

## 2. Принцип Паули

Принцип Паули, который часто называют ещё принципом запрета, ограничивает число электронов, которые могут находиться на одной орбитали. Согласно принципу Паули, на любой орбитали может находиться не более двух электронов и то лишь в том случае, если они имеют противоположные спины (неодинаковые спиновые числа). Поэтому в атоме не должно быть двух электронов с одинаковыми четырьмя квантовыми числами ( $n, l, m_l, m_s$ ).

Атом лития имеет три электрона. Орбиталь с самой низкой энергией – *1s*-орбиталь – может быть заселена лишь двумя электронами, причём у этих элек-

тронов должны быть разные спины. Если обозначать спин  $+1/2$  стрелкой, направленной вверх, а спин  $-1/2$  – стрелкой, направленной вниз, то два электрона с противоположными (*антипараллельными*) спинами на одной орбитали можно схематически представить так:



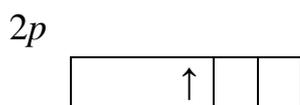
Третий электрон в атоме лития должен занимать орбиталь, следующую по энергии за самой низкой орбиталью, то есть  $2s$ -орбиталь.

### 3. Правило Гунда

Правило Гунда (Хунда) определяет порядок заселения электронами орбиталей, имеющих одинаковую энергию. Оно было выведено немецким физиком-теоретиком Ф. Гундом в 1927 г. на основе анализа атомных спектров.

Согласно правилу Гунда, заселение орбиталей, относящихся к одному и тому же энергетическому подуровню, начинается одиночными электронами с параллельными (одинаковыми по знаку) спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заселение орбиталей парами электронов с противоположными спинами. В результате суммарный спин (и сумма спиновых квантовых чисел) всех электронов в атоме будет максимальным.

Например, атом азота имеет три электрона, находящихся на  $2p$ -подуровне. Согласно правилу Гунда, они должны располагаться поодиночке на каждой из трёх  $2p$ -орбиталей. При этом все три электрона должны иметь параллельные спины:



### Электронные конфигурации атомов

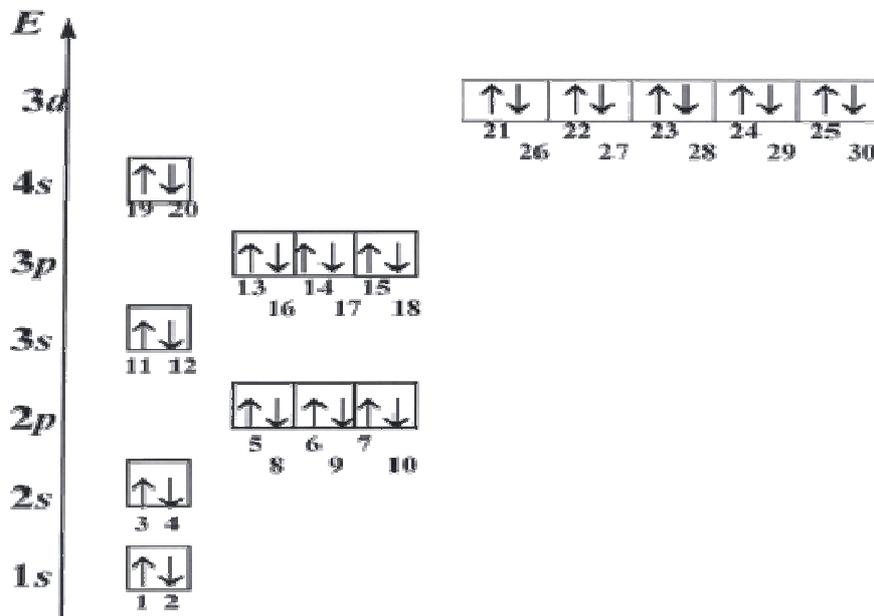
Схематическое изображение орбиталей с учётом их энергии называется энергетической диаграммой атома. Она отражает взаимное расположение уровней и подуровней энергии.

На схеме орбитали обозначают в виде ячеек:  $\square$ , а электроны – в виде стрелок:  $\downarrow$  или  $\uparrow$ .

Электрон может занять любую свободную орбиталь, но, согласно принципу минимума энергии, всегда предпочитает ту орбиталь, у которой энергия ниже. Принцип запрета Паули ограничивает число электронов на каждой орбитали. Поэтому в одной ячейке (на атомной орбитали) может быть только один или два электрона. На каждом  $s$ -подуровне (одна орбиталь) могут находиться

два электрона, на каждом  $p$ -подуровне (три орбитали) – шесть электронов, на каждом  $d$ -подуровне (пять орбиталей) – десять электронов. Правило Гунда определяет порядок заселения орбиталей с одинаковой энергией.

Таким образом, можно получить последовательность заселения атомных орбиталей электронами:



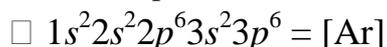
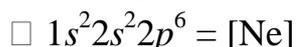
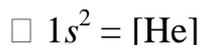
Действуя с помощью принципа минимума энергии, принципа Паули и правила Гунда, можно определить порядок заселения орбиталей электронами и построить электронную формулу любого элемента.

Таблица 2 – Распределение электронов по уровням, подуровням и орбиталям

$n$	$l$	АО	$m_l$	Энергетические подуровни	Максимальное число электронов	
					на подуровне	на уровне
1	0	1s	0	↑↓	2	2
2	0	2s	0	↑↓	2	8
	1	2p	-1, 0, +1	↑↓ ↑↓ ↑↓	6	
3	0	3s	0	↑↓	2	18
	1	3p	-1, 0, +1	↑↓ ↑↓ ↑↓	6	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	10	
4	0	4s	0	↑↓	2	32
	1	4p	-1, 0, +1	↑↓ ↑↓ ↑↓	6	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	10	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	14	

Электронная конфигурация (формула) атома – распределение электронов по орбиталям в основном (невозбуждённом) состоянии этого атома и его ионов:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \dots$ . Число электронов на орбиталях данного подуровня указывается в верхнем индексе справа от буквы, например  $3d^5$  – это 5 электронов на  $3d$ -подуровне.

Для краткости записи электронной конфигурации атома вместо орбиталей, полностью заселённых электронами, иногда записывают символ благородного газа, имеющего соответствующую электронную формулу:



Например, электронная формула атома хлора  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ , или  $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ . За скобки вынесены валентные электроны, принимающие участие в образовании химических связей.

Для больших периодов, особенно для шестого и седьмого, построение электронных конфигураций атомов имеет более сложный характер. Например,  $4f$ -электрон появляется не в атоме лантана, а в атоме следующего за ним церия. Последовательное заполнение  $4f$ -подуровня прерывается в атоме гадолиния, где имеется  $5d$ -электрон.

### Задания к разделу «Строение атома»

1. Какой элемент имеет в атоме три электрона, для каждого из которых главное квантовое число  $n = 3$  и орбитальное квантовое число  $l = 1$ ? Чему равны для этих элементов значение магнитного  $m_l$  и спинового  $m_s$  квантовых чисел?

2. Валентные электроны атома химического элемента характеризуются следующим набором квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$  соответственно: 5, 0, 0,  $+1/2$ ; 5, 0, 0,  $-1/2$ ; 5, 1, 1,  $+1/2$ ; 5, 1, 0,  $+1/2$ . О каком элементе идёт речь? Составьте электронную формулу его иона, находящегося в высшей степени окисления.

3. Составьте электронную формулу иона таллия  $\text{Tl}^{3+}$ . Для валентных электронов атома Tl укажите набор всех четырёх квантовых чисел.

4. Напишите полное уравнение ядерной реакции  ${}_{30}^{70}\text{Zn} [p, n]$ ? Для валентных электронов атома образовавшегося изотопа укажите набор квантовых чисел.

5. Для элемента X даны энергии ионизации (кДж · моль<sup>-1</sup>):  $I_1 = 1402$ ;  $I_2 = 2856$ ;  $I_3 = 4578$ ;  $I_4 = 7475$ ;  $I_5 = 9445$ ;  $I_6 = 53266$ . В какой группе периодической системы находится элемент X? Ответ обоснуйте.

6. Для элемента  $X$  получены следующие значения энергий ионизации (кДж · моль<sup>-1</sup>):  $I_1 = 801$ ;  $I_2 = 2427$ ;  $I_3 = 3660$ ;  $I_4 = 25026$ ;  $I_5 = 32827$ . Определите наиболее вероятную формулу оксида элемента  $X$ . Выбор обоснуйте.

7. Среди указанных наборов квантовых чисел укажите те, которые корректно определяют орбиталь атома: 1) 2, 1, -1, +1/2; 2) 1, 1, 0, +1/2; 3) 3, 1, -1, +1/2. Ответ обоснуйте.

8. Сколько неспаренных электронов содержат невозбуждённые атомы а) В; б) S; в) As; г) Cr; д) Hg; е) Eu? Дайте обоснованный ответ. Составьте электронно-графическую формулу и объясните особую устойчивость иона  $\text{Fe}^{3+}$  (по сравнению с ионом  $\text{Fe}^{2+}$ ).

9. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением суммы главного и орбитального квантового чисел  $n + l = 5$ ? Укажите значения всех квантовых чисел для валентных элементов атома иттрия.

10. Какие из следующих изотопов (их два) неустойчивы:  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{101}\text{Rh}$ ,  $^{32}\text{Mg}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{141}\text{La}$ ? Ответ поясните. Для неустойчивых изотопов укажите тип и количество частиц, испускание которых приведёт к образованию устойчивого изотопа. Какие устойчивые изотопы образуются?

11. Сколько электронов и сколько протонов входит в состав следующих частиц: а)  $\text{NO}_2$ ; б)  $\text{PH}_3$ ? Для валентных электронов атома фосфора укажите набор всех четырёх квантовых чисел.

12. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы элементов с конфигурацией внешних электронов  $3s^2 3p^6$ . Какова масса всех электронов, содержащихся в 100 г этого вещества? (Масса электрона равна  $1/1832$  а.е.м).

13. Химический элемент имеет в атоме 4 электрона, для каждого из которых главное квантовое число  $n = 2$  и орбитальное квантовое число  $l = 1$ . Чему равны для этих электронов значения магнитного  $m_l$  и спинового  $m_s$  квантовых чисел? О каком элементе идёт речь?

14. Валентные электроны атома химического элемента характеризуются следующим набором квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$  соответственно: 3, 2, 2, -1/2; 4, 0, 0, +1/2; 4, 0, 0, -1/2. О каком элементе идёт речь? Составьте электронную формулу его иона, находящегося в высшей степени окисления.

15. Составьте электронную формулу иона  $\text{In}^{3+}$ . Для валентных электронов атома In укажите набор всех четырёх квантовых чисел.

16. Среди указанных наборов квантовых чисел укажите те, которые корректно определяют орбиталь атома: 1) 1, 0, 0, +1/2; 2) 2, 2, 1, -1/2; 3) 2, 1, -1, -1/2. Ответ обоснуйте.

17. Сколько неспаренных электронов содержат невозбуждённые атомы: а) Ре; б) Кг; в) Те; г) W? Дайте обоснованный ответ. Какие общие свойства имеют элементы Mn и Cl?

18. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением суммы главного и орбитального квантового чисел  $n + l = 4$ ? Укажите значения всех квантовых чисел для валентных электронов атома кремния.

19. Сколько электронов и сколько протонов входит в состав следующих частиц: а)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; б) KBr? Для валентных электронов атома серы укажите набор всех четырёх квантовых чисел.

20. Химический элемент состоит из двух изотопов. Ядро первого изотопа содержит 10 протонов и 10 нейтронов. В ядре второго изотопа нейтронов на 2 больше. На 9 атомов лёгкого изотопа приходится один атом более тяжёлого изотопа. Вычислите среднюю атомную массу элемента.

## 1.2 Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

*Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона.* Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в ходе работы над текстом учебника «Основы химии», когда он столкнулся с трудностями систематизации фактического материала. К середине февраля 1869 года, обдумывая структуру учебника, он постепенно пришел к выводу, что между свойствами и атомными массами элементов существует какая-то закономерность. Первым шагом к появлению Периодического закона стала таблица «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Позднее Д.И. Менделеев сформулировал сам закон: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса».

Положив в основу своего закона сходство элементов и их соединений, Менделеев не стал слепо следовать принципу возрастания атомных масс. Он учитывал, что для некоторых элементов атомные массы могли быть определены недостаточно точно. Но даже в современной Периодической системе известны некоторые исключения в порядке возрастания масс атомов, что связано с особенностями изотопного состава элементов.

Таблица 3 – Значение относительной атомной массы

Cl – 35,5	Ar – 39,9	K – 39,1
Fe – 55,8	Co – 58,9	Ni – 58,7
Sb – 121,8	Te – 127,6	I – 126,9

Кроме того, Д. И. Менделеев оставил пустые места для ещё не открытых элементов, которые были заполнены в последующие десятилетия, что лишний раз подтвердило правильность Периодического закона и Периодической системы элементов.

Каждому элементу в Периодической системе Д. И. Менделеевым был присвоен порядковый номер, исходя из увеличения атомной массы. С развитием теории строения атома был выявлен физический смысл порядкового номера. После того, как Э. Резерфорд предложил ядерную модель строения атома, юрист из Голландии А. И. Ван ден Брук (1870-1926), всю жизнь интересовавшийся проблемами физики и радиохимии, предположил, что «каждому элементу должен соответствовать внутренний заряд, соответствующий его порядковому номеру». В том же 1913 г. гипотеза Ван ден Брука была подтверждена английским физиком Г. Мозли (1887-1915) на основе рентгеноспектральных исследований. А в 1920 году ученик Резерфорда – Дж. Чедвик (1891-1974) – экспериментально определил заряды ядер атомов меди, серебра и платины. Так было показано, что порядковый номер элемента совпадает с зарядом его ядра.

Менделеев открыл Периодический закон, ничего не зная о строении атома. После того, как было доказано ядерное строение атома и равенство порядкового номера элемента заряду ядра его атома, Периодический закон получил новую формулировку: **«Свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра»**. Заряд ядра атома определяет число электронов. Электроны определённым образом заселяют атомные орбитали, причём строение внешней электронной оболочки периодически повторяется, что выражается в периодическом изменении химических свойств элементов и их соединений.

Периодический закон не имеет количественного математического выражения в виде уравнения или формулы. Формой отображения Периодического закона является таблица – **Периодическая система химических элементов**.

### *Структура периодической системы элементов*

Периодическая система химических элементов – естественная классификация химических элементов, являющаяся табличным выражением периодического закона Д. И. Менделеева. Пробразом Периодической системы химических элементов послужила таблица, составленная Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г. В 1870 г. Менделеев назвал систему естественной, а в 1871 г. – периодической.

Число элементов в современной Периодической системе почти вдвое больше, чем было известно 60-х годах XIX в. (на сегодняшний день – 113), од-

нако её структура со времён Менделеева почти не изменилась. Хотя за всю историю Периодической системы было опубликовано более 50 различных вариантов её изображения, наиболее популярными являются предложенные Менделеевым короткопериодная и длиннопериодная формы.

Главный принцип построения Периодической системы – выделение в ней периодов (горизонтальных рядов) и групп (вертикальных столбцов) элементов. Современная Периодическая система состоит из 7 периодов (седьмой период должен закончиться 118-м элементом). Короткопериодный вариант Периодической системы содержит 8 групп элементов, каждая из которых условно подразделяется на группу А (главную) и группу Б (побочную). В длиннопериодном варианте Периодической системы – 18 групп, имеющих те же обозначения, что и в короткопериодном. Элементы одной группы имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов и проявляют определённое химическое сходство.

Номер группы в Периодической системе определяет число валентных электронов в атомах элементов. При этом в группах, обозначенных буквой А, содержатся элементы, в которых идёт заселение *s*- и *p*-подуровней, – *s*-элементы (IA- и IIA-группы) и *p*-элементы (IIIА-VIIА-группы), а в группах, обозначенных буквой Б, находятся элементы, в которых заселяются *d*-подуровни, – *d*-элементы. Поскольку в каждом большом периоде должно находиться по 10 *d*-элементов (у которых заполняются пять *d*-орбиталей), то Периодическая система должна содержать 10 соответствующих групп. Однако традиционно используется нумерация групп лишь до восьми, поэтому число групп *d*-элементов расширяется за счёт введения дополнительных цифр – это IB-VIB, VIIB0, VIIB1 и VIIB2-группы. Для *f*-элементов номеров групп не предусмотрено. Обычно их условно помещают в ячейки Периодической системы, отвечающие лантану (лантаноиды) и актинию (актиноиды). Символы лантаноидов и актиноидов выносятся за пределы Периодической системы в виде отдельных рядов.

Номер периода в Периодической системе соответствует числу энергетических уровней атома данного элемента, заполненных электронами.

Номер периода = Число энергетических уровней, заполненных электронами = Обозначение последнего энергетического уровня.

Порядок формирования периодов связан с постепенным заселением энергетических подуровней электронами. Последовательность заселения определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

Периодическое изменение свойств элементов в периоде объясняется последовательностью заполнения электронами уровней и подуровней в атомах при увеличении порядкового номера элемента и заряда ядра атома.

Таблица 4 – Элементы II периода

Элемент	Порядковый номер	Заселение электронами АО			Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	
C	6	↑↓	↑↓	↑ ↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
N	7	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
O	8	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
F	9	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>

Каждому элементу (кроме *f*-элементов) в Периодической системе соответствуют вполне определённые координаты: номер периода и номер группы. По этим координатам можно не только найти элемент в таблице Д. И. Менделеева, но и построить его электронную конфигурацию, учитывая физический смысл значения чисел, соответствующих номерам периода и группы, а также наличие буквы в номере группы, определяющей принадлежность элемента к секциям *s*- и *p*-элементов или *d*-элементов.

*Группы, периоды, энергетические уровни и подуровни*

Каждый период начинается элементом, в атоме которого впервые появляется электрон с данным значением *n* (водород или щелочной элемент), и заканчивается элементом, в атоме которого до конца заполнен уровень с тем же *n* (благородный газ). Первый период содержит всего два элемента, второй и третий – по восемь (малые периоды). Начиная с четвёртого, периоды называют большими, так как в них появляются *d*- и *f*-элементы: четвёртый и пятый периоды включают по 18 элементов, шестой – 32. Седьмой период ещё не завершён, но он, как и шестой, должен содержать 32 элемента.

Последовательность заселения электронами атомных орбиталей можно определить с помощью правила, сформулированное им в 1951 г. русским агрохимиком В. М. Клечковским. Это правило часто называют правилом «*n + l*». Оно отражает зависимость энергии атомных орбиталей от главного и орбитального квантовых чисел (табл. 5).

Согласно **правилу Клечковского**, заселение электронами энергетических уровней и подуровней в нейтральных атомах в основном состоянии происходит с увеличением порядкового номера элемента в порядке увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел (*n + l*), а при одинаковом значении (*n + l*) – в порядке увеличения главного квантового числа *n*.

Таблица 5 – Заселение электронами энергетических уровней и подуровней в нейтральных атомах в основном состоянии

$n+l$	$n$	$l$	АО	Сумма электронов на АО	Периоды	Число элементов в периоде
1	1	0	1s	2	1	2
3	3	0	3s	2	3	8
4	3	1	3p	6		
2	2	0	2s	2	2	8
3	2	1	2p	6		
3	3	0	3s	2	3	8
4		1	3p	6		
4	4	0	4s	2	4	18
5	3	2	3d	10		
5	4	1	4p	6		
5	5	0	5s	2	5	18
6	4	2	4d	10		
6	5	1	5p	6		
6	6	0	6s	2	6	32
7	4	3	4f	14		
7	5	2	5d	10		
7	6	1	6p	6		
7	7	0	7s	2	7	32
8	5	3	5f	14		
8	6	2	6d	10		
8	7	1	7p	6		

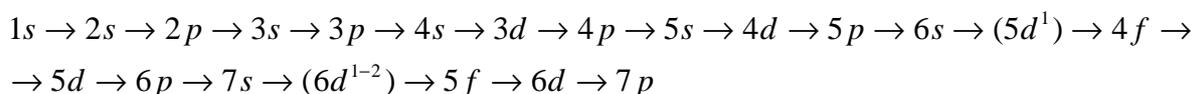
Правило Клечковского имеет исключения. В отдельных случаях электроны, не закончив полное заселение  $s$ -атомных орбиталей, могут появиться на  $d$ -орбиталях или вместо  $4f$ -атомных орбиталей заселять  $5d$ -орбитали.

Например, у хрома и молибдена (VIB-группа) на  $4s$ - и  $5s$ -атомных орбиталях, соответственно, имеется только по одному электрону, а остальные пять заполняют  $3d$ - и  $4d$ -атомные орбитали, так как наполовину заполненные  $d$ -подуровни имеют высокую устойчивость, и электронная конфигурация  $(n-l)d^5ns^1$  оказывается для атомов хрома и молибдена более выгодной, чем  $(n-1)d^4ns^2$ .

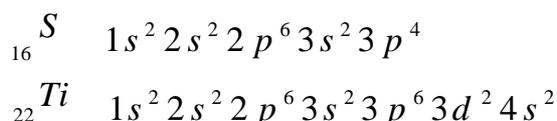
Особо устойчив также целиком заполненный  $d$ -подуровень, поэтому электронной конфигурации валентных электронов атомов меди, серебра и золота (IB-группа)  $(n-1)d^{10}ns^1$  будет соответствовать более низкая энергия, чем  $(n-1)d^9ns^2$ .

Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов  $nl^x$ , где  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение –  $s, p, d, f$ ),  $x$  – число электронов в данном подуровне

(орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией – меньшая сумма  $n+l$  (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д. И. Менделеева, то для элементов №16 (сера) и №22 (титан) электронные формулы имеют вид:



**Пример 1.** Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

*Решение.* Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д. И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки ( $ns^2 np^6$ ).

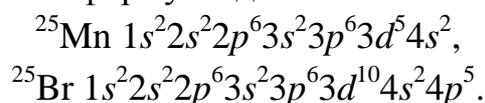
Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня  $s^2 p^3$ ,  $s^2 p^4$  и  $s^2 p^5$ ? Ответ на вопрос см. табл. 6.

Таблица 6 – Степени окисления мышьяка, селена, брома

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
As	+5	-3	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> ; H <sub>3</sub> As
Se	+6	-2	SeO <sub>3</sub> ; Na <sub>2</sub> Se
Br	+7	-1	KBrO <sub>4</sub> ; KBr

**Пример 2.** У какого из элементов четвёртого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

*Решение.* Электронные формулы данных элементов:

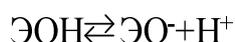
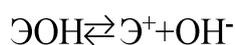
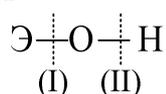


Марганец –  $d$ -элемент VIIB-группы, а бром –  $p$ -элемент VIIA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома

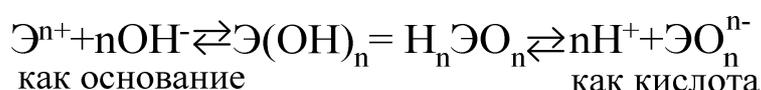
брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а, следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трёх электронов, обладают определённым сродством к электрону, а, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны *окислительные* функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

**Пример 3.** Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

*Решение.* Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э – О и О – Н может протекать по двум типам:

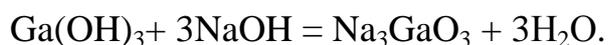
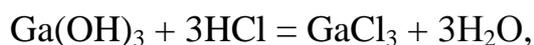


Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если  $E_{\text{O-H}} < E_{\text{Э-O}}$  (высокая степень окисления), а по основному типу, если  $E_{\text{O-H}} > E_{\text{Э-O}}$  (низкая степень окисления). Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идёт об амфотерных электролитах (амфолитах):



где Э – элемент;

$n$  – его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислый:



### **Задания к разделу «Периодический закон и периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева»**

21. Составьте молекулярные и структурные формулы гидроксидов элементов третьего периода, находящихся в высшей степени окисления. Как и почему изменяется химический характер гидроксидов при переходе от фосфора к хлору?

22. Укажите причины, по которым элементы ванадий и мышьяк находятся в периодической системе: а) в одной группе; б) в одном периоде; в) в разных подгруппах. Составьте формулы гидроксидов этих элементов, отвечающих их высшим степеням окисления.

23. Укажите те свойства химических элементов, которые изменяются периодически. В чём причина периодической повторяемости этих свойств? На примерах поясните, в чём сущность периодичности изменения свойств химических соединений.

24. Дайте современную формулировку периодического закона. На примере одного химического элемента поясните, как заряд ядра его атома определяет его химические свойства.

25. Одним из аналогов элемента бериллия является магний. В чём проявляется эта аналогия? Какой элемент, и по каким характеристикам является более близким аналогом бериллия, чем магний? Что можно сказать о химическом характере соединений этих элементов (бериллия и его ближайшего аналога)?

26. На примере элементов четвёртого периода покажите и объясните, почему максимальная степень окисления  $d$ -элементов сначала возрастает, а затем уменьшается.

27. Что означает понятие «сильное основание»? Почему гидроксид лития по силе основных свойств, растворимости, способности отщеплять воду при нагревании проявляет наибольшее сходство с гидроксидом магния?

28. Составьте электронные формулы двух элементов четвёртого периода, находящихся в седьмой группе. По какой причине эти элементы находятся: а) в одном периоде? б) в одной группе? в) в разных подгруппах?

29. Чем объясняется большое сходство между  $d$ -элементами пятого и шестого периодов, находящимися в одной и той же группе? Приведите примеры, иллюстрирующие близость их свойств.

30. Расположите химические формулы гидроксидов хлора, фосфора и серы, находящихся в высшей степени окисления, в порядке усиления кислотных свойств. Объясните причины этого изменения. Приведите структурные формулы указанных гидроксидов.

31. Укажите сходство и различие:

а) в строении атомов химических элементов №24 и №34;

б) в химических свойствах элементов №24 и №34;

в) в химических свойствах оксидов и гидроксидов элементов №24 и №34.

32. Почему закон и система Д. И. Менделеева называются периодическими? Какие свойства химических элементов периодически изменяются? Какая связь существует между строением атома элемента, его химическими свойствами и свойствами его соединений?

33. «Свойства химических элементов и образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атомов этих элементов». Какова формулировка периодического закона. Поясните, как связаны свойства элемента фосфора и заряд ядра его атома (+15).

34. Углерод и кремний являются элементами-аналогами. Какова причина их сходства и сходства их соединений? Какой элемент, и по каким характеристикам может являться более близким аналогом углерода, чем кремний?

35. На примере химического элемента №20 поясните сущность периодического закона Д.И. Менделеева.

36. Что означает понятие сильная кислота? Составьте структурные формулы азотной и серной кислот. Почему эти кислоты являются сильными?

37. Составьте электронную формулу элемента №74. Какие из элементов подгруппы: хром и молибден или молибден и вольфрам ближе между собой по свойствам? в чём причина близости их свойств.

38. в чём особенность заполнения электронных оболочек атомов *d*-элементов в отличие от *s*- и *p*-элементов? Приведите по два примера *d*-элементов, для которых максимальная степень окисления: а) совпадает с номером группы; б) больше номера группы; в) меньше номера группы.

39. В чём главная причина проявления периодичности свойств химических элементов и их соединений? Какие свойства элементов изменяются периодически, а какие – нет?

40. Сформулируйте периодический закон Д. И. Менделеева. Поясните, какая существует связь между зарядом ядра атома серы и его свойствами.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

### 2.1 Химическая связь

Теория химической связи занимает важнейшее место в современной химии. Она объясняет, почему атомы объединяются в химические частицы, и позволяет сравнивать устойчивость этих частиц. Используя теорию химической связи, можно предсказать состав и строение различных соединений. Понятие о разрыве одних химических связей и образовании других лежит в основе современных представлений о превращениях веществ в ходе химических реакций.

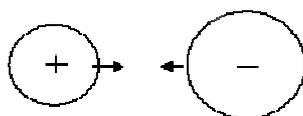
Химическая связь – это взаимодействие атомов, обуславливающее устойчивость химической частицы или кристалла как целого. Химическая связь образуется за счёт электростатического взаимодействия между заряженными частицами: катионами и анионами, ядрами и электронами. При сближении атомов начинают действовать силы притяжения между ядром одного атома и электронами другого, а также силы отталкивания между ядрами и между электронами. На некотором расстоянии эти силы уравниваются друг друга, и образуется устойчивая химическая частица.

При образовании химической связи может произойти существенное перераспределение электронной плотности атомов в соединении по сравнению со свободными атомами. В предельном случае это приводит к образованию заряженных частиц – ионов (от греческого «ион» – идущий).

#### *Взаимодействие ионов (ионная связь)*

Если атом теряет один или несколько электронов, то он превращается в положительный ион – катион (в переводе с греческого – идущий вниз). Так образуются катионы водорода  $H^+$ , лития  $Li^+$ , бария  $Ba^{2+}$ . Приобретая электроны, атомы превращаются в отрицательные ионы – анионы (от греческого «анион» – идущий вверх). Примерами анионов являются фторид-ион  $F^-$ , сульфид-ион  $S^{2-}$ .

Катионы и анионы способны притягиваться друг к другу. При этом возникает химическая связь и образуются химические соединения. Такой тип химической связи называется ионной связью:



Ионная связь – это химическая связь, образованная за счёт электростатического притяжения между катионами и анионами.

Механизм образования ионной связи можно рассмотреть на примере реакции между натрием и хлором. Атом щелочного металла легко теряет электрон, а атом галогена – приобретает. В результате этого возникает катион натрия и хлорид-ион. Они образуют соединение за счёт электростатического притяжения между ними.

Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, поэтому об ионной связи говорят, как о ненаправленной. Каждый катион может притягивать любое число анионов, и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщенной. Число взаимодействий между ионами в твёрдом состоянии ограничивается лишь размерами кристалла. Поэтому «молекулой» ионного соединения следует считать весь кристалл.

Для возникновения ионной связи необходимо, чтобы сумма значений энергии ионизации  $E_i$  (для образования катиона) и сродства к электрону  $A_e$  (для образования аниона) должна быть энергетически выгодной. Это ограничивает образование ионной связи атомами активных металлов (элементы IA- и IIA- групп, некоторые элементы IIIA- группы и некоторые переходные элементы) и активных неметаллов (галогены, халькогены, азот).

Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому; электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% – ковалентная. Поэтому правильнее говорить о степени ионности (полярности) ковалентной химической связи. Считают, что при разности электроотрицательностей элементов 2,1 связь является на 50% ионной. При большей разности соединения можно считать ионным.

Ионной моделью химической связи широко пользуются для описания свойств многих веществ, в первую очередь, соединений щелочных и щёлочно-земельных металлов с неметаллами. Это обусловлено простотой описания таких соединений: считают, что они построены из несжимаемых заряженных сфер, отвечающих катионам и анионам. При этом ионы стремятся расположиться таким образом, чтобы силы притяжения между ними были максимальными, а силы отталкивания – минимальными.

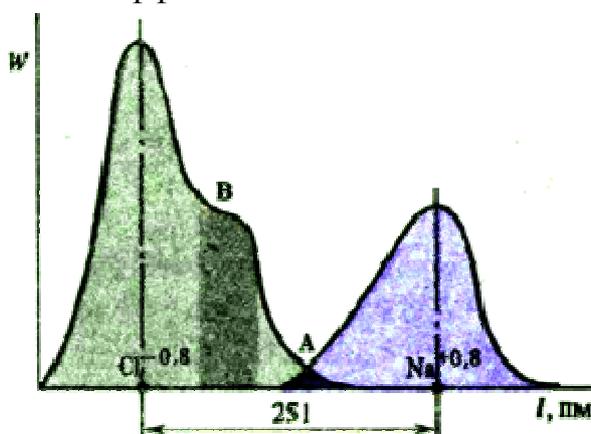
#### *Ионные радиусы*

В простой электростатической модели ионной связи используется понятие ионных радиусов. Сумма радиусов соседних катиона и аниона должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_- .$$

При этом остаётся неясным, где следует провести границу между катионом и анионом. Сегодня известно, что чисто ионной связи не существует, так как всегда имеется некоторое перекрыwanie электронных облаков. Для вычисления радиусов ионов используют методы исследования, которые позволяют определять электронную плотность между двумя атомами. Межъядерное расстояние делят в точке, где электронная плотность минимальна.

Размеры иона зависят от многих факторов. При постоянном заряде иона с ростом порядкового номера, а, следовательно, заряда ядра, ионный радиус уменьшается. Это особенно хорошо заметно в ряду лантаноидов, где ионные радиусы монотонно меняются от 117 пм для ( $\text{La}^{3+}$ ) до 100 пм ( $\text{Lu}^{3+}$ ) при координационном числе 6. Этот эффект носит название лантаноидного сжатия.



В группах элементов ионные радиусы в целом увеличиваются с ростом порядкового номера. Однако для  $d$ -элементов четвертого и пятого периодов вследствие лантаноидного сжатия может произойти даже уменьшение ионного радиуса (например, от 73 пм у  $\text{Zr}^{4+}$  до 72 пм у  $\text{Hf}^{4+}$  при координационном числе 4).

В периоде происходит заметно уменьшение ионного радиуса, связанное с усилением притяжения электронов к ядру при одновременном росте заряда ядра и заряда самого иона: 116 пм у  $\text{Na}^+$ , 86 пм у  $\text{Mg}^{2+}$ , 68 пм у  $\text{Al}^{3+}$  (координационное число 6). По этой же причине увеличение заряда иона приводит к уменьшению ионного радиуса для одного элемента:  $\text{Fe}^{2+}$  77 пм,  $\text{Fe}^{3+}$  63 пм,  $\text{Fe}^{6+}$  39 пм (координационное число 4).

Сравнение ионных радиусов можно проводить только при одинаковом координационном числе, поскольку оно оказывает влияние на размер иона из-за сил отталкивания между противоионами. Это хорошо видно на примере иона  $\text{Ag}^+$ ; его ионный радиус равен 81, 114 и 129 пм для координационных чисел 2, 4 и 6 соответственно.

Структура идеального ионного соединения, обусловленная максимальным притяжением между разноимёнными ионами и минимальным отталкиванием од-

ноимённых ионов, во многом определяется соотношением ионных радиусов катионов и анионов. Это можно показать простыми геометрическими построениями.

Таблица 7 – Соотношение ионных радиусов катионов и анионов

Отношение $r_+ : r_-$	Координационное число катиона	Окружение	Пример
0,225-0,414	4	Тетраэдрическое	ZnS
0,414-0,732	6	Октаэдрическое	NaCl
0,732-1,000	8	Кубическое	CsCl
>1,000	12	Додекаэдрическое	В ионных кристаллах не обнаружено

### *Энергия ионной связи*

Энергия связи для ионного соединения – это энергия, которая выделяется при его образовании из бесконечно удалённых друг от друга газообразных противоположно заряженных ионов. Рассмотрение только электростатических сил соответствует около 90% от общей энергии взаимодействия, которая включает также вклад неэлектростатических сил (например, отталкивание электронных оболочек).

При возникновении ионной связи между двумя свободными ионами энергия их притяжения определяется законом Кулона:

$$E_{прит.} = q^+ q^- / (4\pi r \epsilon),$$

где  $q^+$  и  $q^-$  – заряды взаимодействующих ионов;

$r$  – расстояние между ними,

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Так как один из зарядов отрицателен, то значение энергии также будет отрицательным.

Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна стать бесконечно большой. Однако этого не происходит, так как ионы не являются точечными зарядами. При сближении ионов между ними возникают силы отталкивания, обусловленные взаимодействием электронных облаков. Энергия отталкивания ионов описывается уравнением Борна:

$$E_{отт.} = B / r^n,$$

где  $B$  – некоторая константа,  $n$  может принимать значения от 5 до 12 (зависит от размера ионов).

Общая энергия определяется суммой энергий притяжения и отталкивания:

$$E = E_{прит.} + E_{отт.}$$

Её значение проходит через минимум. Координаты точки минимума отвечают равновесному расстоянию  $r_0$  и равновесной энергии взаимодействия между ионами  $E_0$ :

$$E_0 = q^+ q^- (1 - 1/n) / (4\pi r_0 \epsilon).$$

В кристаллической решётке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется в первую очередь типом кристаллической решётки. Для учёта всех взаимодействий (ослабевающих с увеличением расстояния) в выражение для энергии ионной кристаллической решётки вводят так называемую константу Маделунга  $A$ :

$$E_{\text{прит.}} = A q^+ q^- / (4\pi r \epsilon)$$

Значение константы Маделунга определяется только геометрией решётки и не зависит от радиуса и заряда ионов. Например, для хлорида натрия она равна 1,74756.

### *Ковалентная связь*

В большинстве случаев при образовании связи происходит обобществление электронов связываемых атомов. Такой тип химической связи называют ковалентной связью (приставка «ко-» в латинском языке означает совместность, «валенс» – имеющий силу). Связывающие электроны находятся преимущественно в пространстве между связываемыми атомами. За счёт притяжения ядер атомов к этим электронам образуется химическая связь. Таким образом, ковалентная связь – это химическая связь, возникающая за счёт увеличения электронной плотности в области между химически связанными атомами.

Первая теория ковалентной связи принадлежит американскому физико-химику Г. Н. Льюису. В 1916 г. он предположил, что связи между двумя атомами осуществляется парой электронов, при этом вокруг каждого атома обычно формируется восьмиэлектронная оболочка (правило октета).

Одно из существенных свойств ковалентной связи – её насыщенность. При ограниченном числе внешних электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома и, следовательно, число химических связей. Именно это число тесно связано с понятием валентности атома в молекуле (валентностью называют общее число ковалентных связей, образуемых атомом). Другое важное свойство ковалентной связи – её направленность в пространстве. Это проявляется в примерно одинаковом геометрическом строении близких по составу химических частиц. Особенностью ковалентной связи является также её поляризуемость.

Для описания ковалентной связи используют преимущественно два метода, основанных на разных приближениях при решении уравнения Шрёдингера: метод молекулярных орбиталей и метод валентных связей. В настоящее время в теоретической химии используется почти исключительно метод молекулярных орбиталей. Однако метод валентных связей, несмотря на большую сложность вычислений, даёт более наглядное представление об образовании и строении химических частиц.

### *Параметры ковалентной связи*

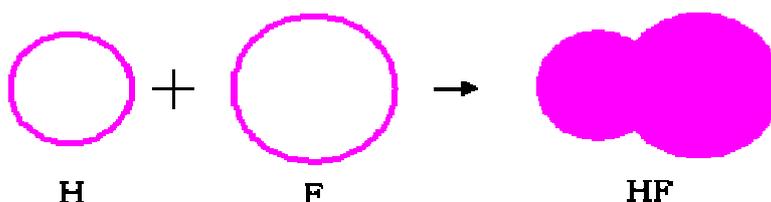
Совокупность атомов, образующих химическую частицу, существенно отличается от совокупности свободных атомов. Образование химической связи приводит, в частности, к изменению радиусов атомов и их энергии. Происходит также перераспределение электронной плотности: повышается вероятность нахождения электронов в пространстве между связываемыми атомами.

### *Длина химической связи*

При образовании химической связи всегда происходит сближение атомов – расстояние между ними меньше, чем сумма радиусов изолированных атомов:

$$r(\text{A-B}) < r(\text{A}) + r(\text{B}).$$

Радиус атома водорода составляет 53 пм, атома фтора – 71 пм, а расстояние между ядрами атомов в молекуле HF равно 92 пм:



Межъядерное расстояние между химически связанными атомами называется длиной химической связи.

Во многих случаях длину связи между атомами в молекуле вещества можно предсказать, зная расстояния между этими атомами в других химических веществах. Длина связи между атомами углерода в алмазе равна 154 пм, между атомами галогена в молекуле хлора – 199 пм. Полусумма расстояний между атомами углерода и хлора, рассчитанная из этих данных, составляет 177 пм, что совпадает с экспериментально измеренной длиной связи в молекуле  $\text{CCl}_4$ . В то же время это выполняется не всегда. Например, расстояние между атомами водорода и брома в двухатомных молекулах составляет 74 и 228 пм, соответственно. Среднее арифметическое этих чисел составляет 151 пм, однако

реальное расстояние между атомами в молекуле бромоводорода равно 141 пм, то есть заметно меньше.

Расстояние между атомами существенно уменьшается при образовании кратных связей. Чем выше кратность связи, тем короче межатомное расстояние.

Таблица 8 – Длины некоторых простых и кратных связей

Связь	Длина (пм)	Связь	Длина (пм)
C–C	154	C–O	143
C=C	133	C=O	123
C≡C	131	C≡O	113

### *Валентные углы*

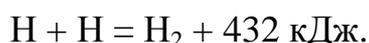
Направление ковалентных связей характеризуется валентными углами – углами между линиями, соединяющими связываемые атомы. Графическая формула химической частицы не несёт информации о валентных углах. Например, в сульфат-ионе  $\text{SO}_4^{2-}$  валентные углы между связями сера – кислород равны  $109,5^\circ$ , а в тетрахлолопалладат-ионе  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  –  $90^\circ$ . Совокупность длин связей и валентных углов в химической частице определяет её пространственное строение. Для определения валентных углов используют экспериментальные методы изучения структуры химических соединений. Оценить значения валентных углов можно теоретически, исходя из электронного строения химической частицы.

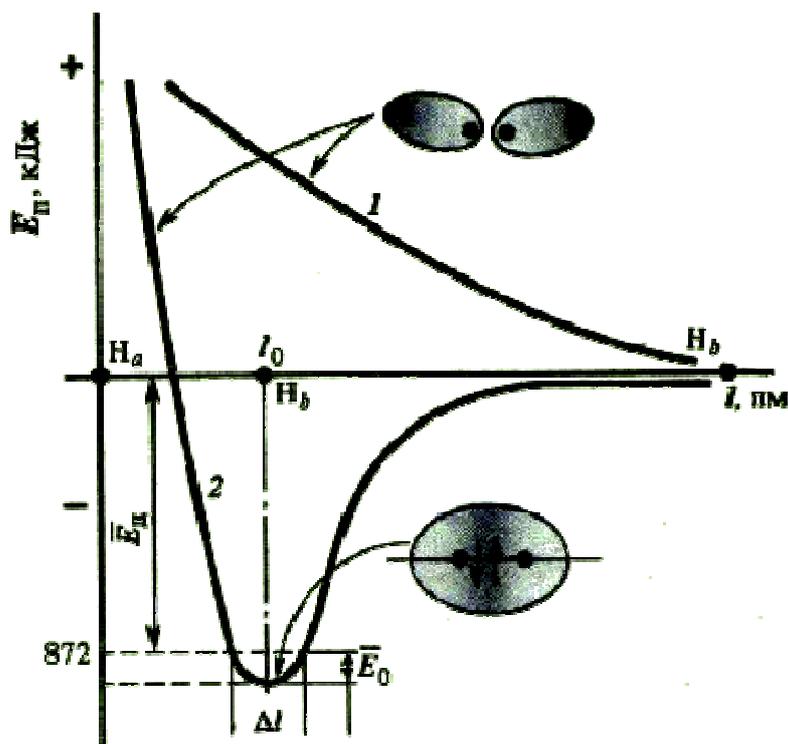
### *Энергия ковалентной связи*

Химическое соединение образуется из отдельных атомов только в том случае, если это энергетически выгодно. Если силы притяжения преобладают над силами отталкивания, потенциальная энергия взаимодействующих атомов понижается, в противном случае – повышается. На некотором расстоянии (равном длине связи  $r_0$ ) эта энергия минимальна.

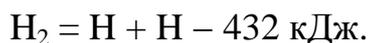
Таким образом, при образовании химической связи энергия выделяется, при её разрыве – поглощается. Энергия  $E_0$ , необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на расстояние, на котором они не взаимодействуют, называется энергией связи. Для двухатомных молекул энергия связи определяется как энергия диссоциации молекулы на атомы. Она может быть измерена экспериментально.

В молекуле водорода энергия связи численно равна энергии, которая выделяется при образовании молекулы  $\text{H}_2$  из атомов Н:





Эту же энергию нужно затратить, чтобы разорвать связь Н–Н:



Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энергии такого процесса, при котором данная химическая связь исчезает, а все остальные остаются без изменения. При наличии нескольких одинаковых связей (например, для молекулы воды, содержащей две связи кислород – водород) их энергию можно рассчитать, используя закон Гесса. Величины энергии распада воды на простые вещества, а также энергии диссоциации водорода и кислорода на атомы известны:



Учитывая, что в двух молекулах воды содержится 4 связи, энергия связи кислород – водород равна:

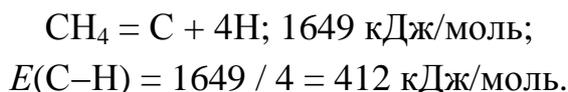
$$E(\text{O}-\text{H}) = (2 \cdot 432 + 494 + 484) / 4 = 460,5 \text{ кДж/моль.}$$

В молекулах состава  $\text{AB}_n$  последовательный отрыв атомов В сопровождается определёнными (не всегда одинаковыми) затратами энергии. Например, значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана существенно различаются.

Таблица 9 – Значения энергии (кДж/моль) последовательного отщепления атомов водорода от молекулы метана

	427	368	519	335	
С	$\text{CH}_4 \rightarrow$	$\text{CH}_3 \rightarrow$	$\text{CH}_2 \rightarrow$	$\text{CH} \rightarrow$	С

При этом энергия связи А – В определяется как средняя величина затраченной энергии на всех стадиях:



Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если её энергия превышает 500 кДж/моль (например, 942 кДж/моль для N<sub>2</sub>), слабой – если её энергия меньше 100 кДж/моль (например, 69 кДж/моль для NO<sub>2</sub>). Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считают, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие (например, 2 кДж/моль для Xe<sub>2</sub>). Прочность связи обычно уменьшается с увеличением её длины.

Таблица 10 – Зависимость прочности химической связи от длины связи

	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, пм	92	128	141	160
Энергия связи, кДж/моль	565	431	364	217

Одинарная связь всегда слабее, чем кратные связи – двойная и тройная – между теми же атомами.

Таблица 11 – Энергии некоторых простых и кратных связей

Связь	Энергия (кДж/моль)	Связь	Энергия (кДж/моль)
C–C	343	C–O	351
C=C	615	C=O	711
C≡C	812	C≡O	1096

### *Полярность ковалентной связи*

Полярность химической связи зависит от разности электроотрицательностей связываемых атомов.

Электроотрицательность – условная величина, характеризующая способность атома в молекуле притягивать электроны. Если в двухатомной молекуле А–В образующие связь электроны притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным.

Шкала электроотрицательности была использована Л. Полингом для количественной характеристики способности атомов к поляризации ковалентных связей. Для количественного описания электроотрицательности, помимо термодимических данных, используют также данные о геометрии молекул (метод Сандерсона) или спектральные характеристики (метод Горди). Широко исполь-

зуют также шкалу Олреда и Рохова, в которой при расчёте используют эффективный заряд ядра и атомный ковалентный радиус. Наиболее ясный физический смысл имеет метод, предложенный американским физико-химиком Р. Малликеном (1896-1986). Он определил электроотрицательность атома как полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации. Значения электроотрицательности, базирующиеся на методе Малликена и распространённые на широкий круг разнообразных объектов, называют абсолютными.

Самое высокое значение электроотрицательности имеет фтор. Наименее электроотрицательный элемент – цезий. Чем выше значение разности электроотрицательностей двух атомов, тем более полярной является химическая связь между ними.

В зависимости от того, как происходит перераспределение электронной плотности при образовании химической связи, различают несколько её типов. Предельный случай поляризации химической связи – полный переход электрона от одного атома к другому. При этом образуются два иона, между которыми возникает ионная связь. Для того чтобы два атома смогли создать ионную связь, необходимо, чтобы их электроотрицательности очень сильно различались. Если электроотрицательности атомов равны (при образовании молекул из одинаковых атомов), связь называют неполярной ковалентной. Чаще всего встречается полярная ковалентная связь – она образуется между любыми атомами, имеющими разные значения электроотрицательности.

Количественной оценкой полярности («ионности») связи могут служить эффективные заряды атомов. Эффективный заряд атома характеризует разность между числом электронов, принадлежащих данному атому в химическом соединении, и числом электронов свободного атома. Атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее. Поэтому электроны оказываются ближе к нему, и он получает некоторый отрицательный заряд, который называют и эффективным, а у его партнера появляется такой же положительный заряд. Если электроны, образующие связь между атомами, принадлежат им в равной степени, эффективные заряды равны нулю. В ионных соединениях эффективные заряды должны совпадать с зарядами ионов. А для всех других частиц они имеют промежуточные значения.

Лучший метод оценки зарядов атомов в молекуле – решение волнового уравнения. Однако это возможно лишь при наличии малого числа атомов. Качественно распределение заряда можно оценить по шкале электроотрицательности. Используют также различные экспериментальные методы. Для двухатомных молекул охарактеризовать полярность связи и определить эффективные заряды атомов можно на основе измерения дипольного момента:

$$\mu = q r,$$

где  $q$  – заряд полюса диполя, равный для двухатомной молекулы эффективному заряду;

$r$  – межъядерное расстояние.

Дипольный момент связи является векторной величиной. Он направлен от положительно заряженной части молекулы к её отрицательной части. На основании измерения дипольного момента было установлено, что в молекуле хлороводорода HCl на атоме водорода имеется положительный заряд +0,2 доли заряда электрона, а на атоме хлора – отрицательный заряд –0,2. Значит, связь H–Cl на 20% имеет ионный характер. А связь Na–Cl является ионной на 90%.

Метод валентных связей основывается на положении, что каждая пара атомов в химической частице удерживается вместе при помощи одной или нескольких электронных пар. Эти пары электронов принадлежат двум связываемым атомам и локализованы в пространстве между ними. За счёт притяжения ядер связываемых атомов к этим электронам и возникает химическая связь.

### *Перекрытие атомных орбиталей*

При описании электронного строения химической частицы электроны, в том числе и обобществленные, относят к отдельным атомам и их состояния описывают атомными орбиталями. При решении уравнения Шредингера приближённую волновую функцию выбирают так, чтобы она давала минимальную электронную энергию системы, то есть наибольшее значение энергии связи. Это условие достигается при наибольшем перекрытии орбиталей, принадлежащей одной связи. Таким образом, пара электронов, связывающих два атома, находится в области перекрытия их атомных орбиталей.

Перекрываемые орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно межъядерной оси.

Перекрытие атомных орбиталей вдоль линии, связывающей ядра атомов, приводит к образованию  $\sigma$ -связей. Между двумя атомами в химической частице возможна только одна  $\sigma$ -связь. Все  $\sigma$ -связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси. Фрагменты химических частиц могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрытия атомных орбиталей, образующих  $\sigma$ -связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве  $\sigma$ -связей создаёт структуру химической частицы.

При дополнительном перекрытии атомных орбиталей, перпендикулярных линии связи, образуются  $\pi$ -связи.

В результате этого между атомами возникают кратные связи.

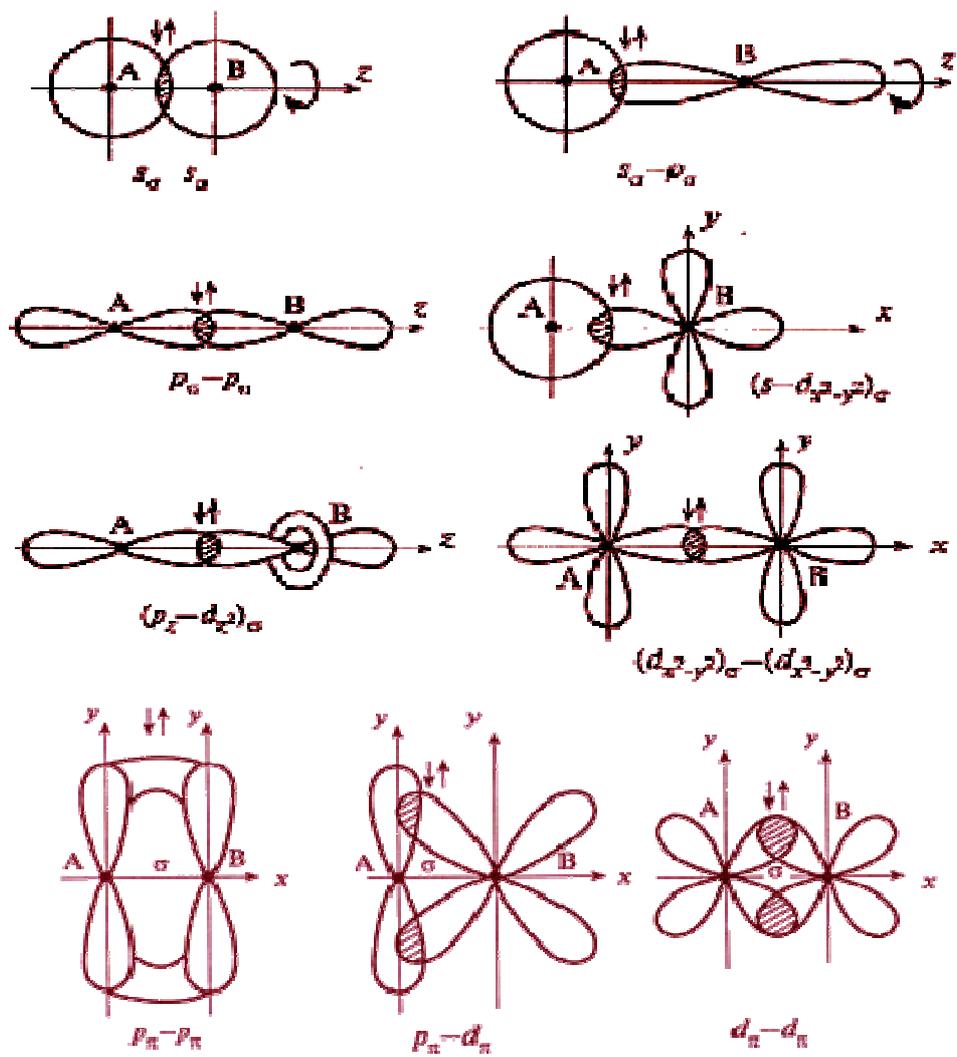
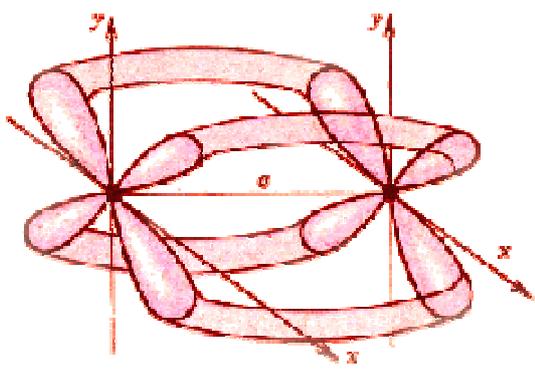


Таблица 12 – Одинарная и кратные связи

Одинарная ( $\sigma$ )	Двойная ( $\sigma + \pi$ )	Тройная ( $\sigma + \pi + \pi$ )
F-F	O=O	N≡N

С появлением  $\pi$ -связи, не имеющей осевой симметрии, свободное вращение фрагментов химической частицы вокруг  $\sigma$ -связи становится невозможным, так как оно должно привести к разрыву  $\pi$ -связи. Помимо  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, возможно образование ещё одного вида связи –  $\delta$ -связи:



Обычно такая связь образуется после образования атомами  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей при наличии у атомов  $d$ - и  $f$ -орбиталей путём перекрывания их «лепестков» сразу в четырёх местах. В результате кратность связи может возрасти до 4-5. Например, в октахлоридиренат(III)-ионе  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  между атомами рения образуются четыре связи.

### *Механизмы образования ковалентных связей*

Различают несколько механизмов образования ковалентной связи: **обменный** (равноценный), **донорно-акцепторный**, **дативный**.

При использовании обменного механизма образование связи рассматривается как результат спаривания спинов свободных электронов атомов. При этом осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей соседних атомов, каждая из которых занята одним электроном. Таким образом, каждый из связываемых атомов выделяет для обобществления пары по электрону, как бы обмениваясь ими. Например, при образовании молекулы трифторида бора из атомов три атомные орбитали бора, на каждой из которых имеется по одному электрону, перекрываются с тремя атомными орбиталями трёх атомов фтора (на каждой из них также находится по одному неспаренному электрону). В результате спаривания электронов в областях перекрывания соответствующих атомных орбиталей появляется три пары электронов, связывающих атомы в молекулу.

По донорно-акцепторному механизму перекрывается орбиталь с парой электронов одного атома и свободная орбиталь другого атома. В этом случае в области перекрывания также оказывается пара электронов. По донорно-акцепторному механизму происходит, например, присоединение фторид-иона к молекуле трифторида бора. Вакантная  $p$ -орбиталь бора (акцептора электронной пары) в молекуле  $\text{BF}_3$  перекрывается с  $p$ -орбиталью иона  $\text{F}^-$ , выступающего в роли донора электронной пары. В образовавшемся ионе  $[\text{BF}_4]^-$  все четыре ковалентные связи бор – фтор равноценны по длине и энергии, несмотря на различие в механизме их образования.

Атомы, внешняя электронная оболочка которых состоит только из  $s$ - и  $p$ -орбиталей, могут быть либо донорами, либо акцепторами электронной пары. Атомы, у которых внешняя электронная оболочка включает  $d$ -орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора пар электронов. В этом случае рассматривается дативный механизм образования связи. Примером проявления дативного механизма при образовании связи служит взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле  $\text{Cl}_2$  образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные  $3p$ -электроны. Кроме того, происходит перекрывание  $3p$ -орбитали атом Cl-1, на которой имеется пара электронов, и вакантной  $3d$ -орбитали атома Cl-2, а также перекрывание  $3p$ -орбитали атом Cl-2, на которой имеется пара электронов, и вакантной  $3d$ -орбитали атома Cl-1. Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи. Поэтому молекула  $\text{Cl}_2$  является более прочной, чем молекула  $\text{F}_2$ , в которой ковалентная связь образуются только по обменному механизму.

Таблица 13 – Значение энергии связи в ряду галогенов

Молекулы	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Энергия связи, кДж/моль	155	240	190	149

### Задания к разделу «Химическая связь»

41. Чем объясняется высокая прочность связи между атомами в молекуле азота N<sub>2</sub> и неустойчивость молекулы P<sub>2</sub>?

42. Объясните, почему энергия связи в молекуле Cl<sub>2</sub> больше, чем в молекуле F<sub>2</sub>, а дальше в ряду Cl<sub>2</sub>–Br<sub>2</sub>–I<sub>2</sub> она уменьшается.

43. Назовите элементы, для атомов которых возможно только одно валентное состояние, и укажите, каким оно будет – основным или возбуждённым.

44. Возможна ли донорная или акцепторная функция для центрального атома в молекулах BeF<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>. Поясните на примерах.

45. Возможна ли донорная или акцепторная функция для центрального атома в молекулах H<sub>2</sub>O, PCl<sub>5</sub>, BCl<sub>3</sub>. Поясните на примерах.

46. Чему равны валентность азота и углерода в молекулах N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

47. Приведите примеры молекул, которые содержат: а) две σ- и две π-связи; б) две σ- и одну π-связь.

48. Приведите примеры молекул, которые содержат: а) четыре σ- и две π-связи; б) три σ- и одну π-связь.

49. Почему ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup> реально существует, а ион OH<sub>4</sub><sup>2+</sup> не обнаружен?

50. Приведите примеры молекул, в которых степень окисления центрального атома по сравнению с его валентностью а) больше; б) меньше; в) равна. Изобразите структурные формулы этих соединений.

51. Может ли произойти реакция между HF и SiF<sub>4</sub>? Укажите причины, по которым эта реакция может (не может) произойти.

52. Объясните закономерность изменения температуры кипения (при н.у.) в ряду следующих соединений:

Соединение	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Температура кипения, °С	-164	-33	+ 100

53. На основе использования представлений о водородной связи объясните наблюдаемую закономерность в изменении температур кипения в ряду соединений:

Соединение	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Температура кипения, °С	0	11	49	97

54. Укажите, какие из приведённых молекул являются полярными, а какие – неполярными: а)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; б)  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ; в)  $\text{CO}_2$ ; г)  $\text{SO}_2$ ; д)  $\text{SO}_3$ . Ответ поясните. Укажите тип гибридизации центрального атома в каждом из соединений.

55. Энергия диссоциации в ряду молекул  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  составляют (кДж/моль) 239, 192 и 149 соответственно, однако энергия диссоциации молекулы  $\text{F}_2$  (151 кДж/моль) значительно меньше по сравнению с молекулой  $\text{Cl}_2$  и выпадает из общей закономерности. Дайте объяснение приведённым фактам.

56. Приведите структурную формулу гидросульфата аммония. Укажите характер химических связей в соединении, валентность и степень окисления азота.

57. Приведите примеры молекул, которые содержат: а) только  $\sigma$ -связи; б) две  $\sigma$ - и одну  $\pi$ -связь; в) три  $\sigma$ - и три  $\pi$ -связи.

58. Почему оказывается энергетически выгодным образование молекулы  $\text{O}_2$  и энергетически невыгодным образование молекулы  $\text{S}_2$ ?

59. Приведите примеры молекул, в которых степень окисления и валентность одного и того же элемента соответственно равны: а) +5 и IV; б) 0 и III; в) +5 и V.

60. Приведите структурную формулу 3-хлорбензойной кислоты. Укажите валентность и степень окисления каждого атома углерода.

## 2.2 Строение молекул и ионов

Тип молекулы в общем виде записывается как  $\text{AB}_m\text{E}_n$ , где А – центральный атом, В – лиганд, Е – неподелённая пара электронов. Геометрия молекулы определяется только числом  $\sigma$ -связей и несвязанных электронов,  $\pi$ -связями можно пренебречь. (Несколько более сильное отталкивание между двойными связями по сравнению с одинарными приводит к незначительным изменениям углов и энергий связей).

### *Гибридизация атомных орбиталей*

При определении геометрической формы химической частицы следует учитывать, что пары внешних электронов центрального атома, в том числе и не образующие химическую связь, располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга.

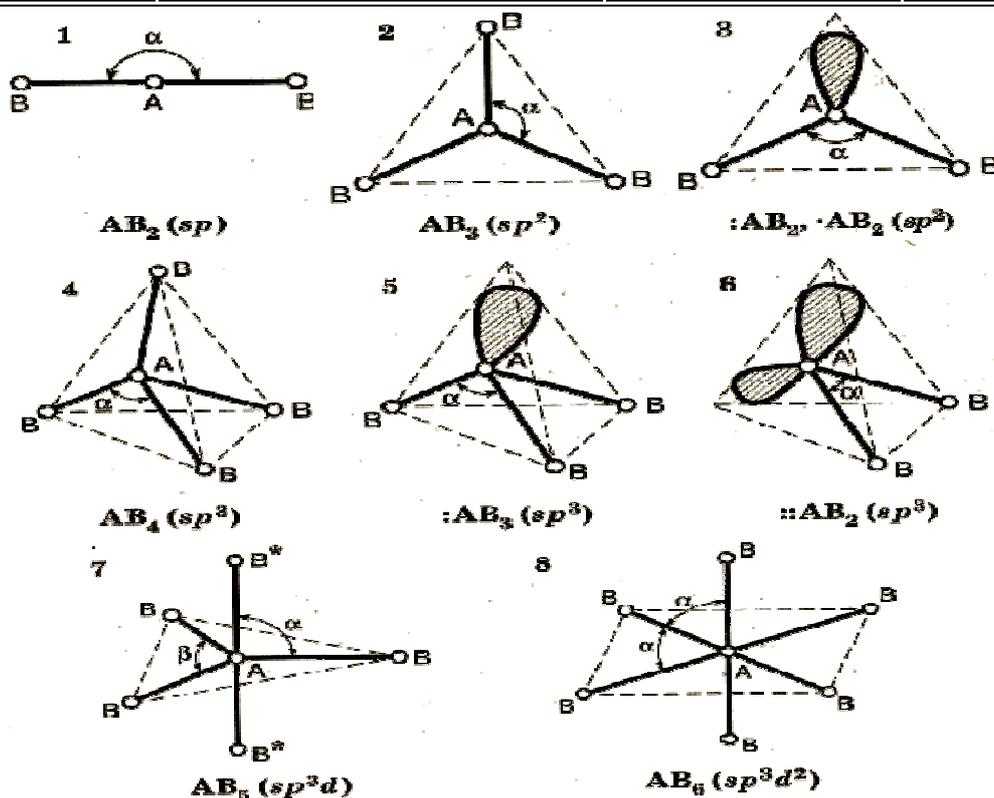
При рассмотрении ковалентных химических связей нередко используют понятие о гибридизации орбиталей центрального атома – выравнивание их

энергии и формы. Гибридизация является формальным приёмом, применяемым для квантово-химического описания перестройки орбиталей в химических частицах по сравнению со свободными атомами. Сущность гибридизации атомных орбиталей состоит в том, что электрон вблизи ядра связанного атома характеризуется не отдельной атомной орбиталью, а комбинацией атомных орбиталей с одинаковым главным квантовым числом. Такая комбинация называется гибридной (гибридизованной) орбиталью. Как правило, гибридизация затрагивает лишь высшие и близкие по энергии атомные орбитали, занятые электронами.

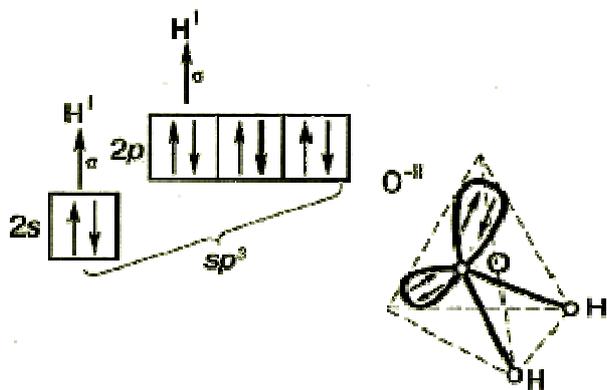
В результате гибридизации появляются новые гибридные орбитали, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы расположенные на них электронные пары (или неспаренные электроны) оказались максимально удалёнными друг от друга, что соответствует минимуму энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому тип гибридизации определяет геометрию молекулы или иона.

Таблица 14 – Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
$sp$	Линейная	$180^\circ$	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	Треугольная	$120^\circ$	$\text{BCl}_3$
$sp^3$	Тетраэдрическая	$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$
$sp^3d$	Тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	$\text{PCl}_5$
$sp^3d^2$	Октаэдрическая	$90^\circ$	$\text{SF}_6$



В гибридизации участвуют не только связывающие электроны, но и неподелённые электронные пары. Например, молекула воды содержит две ковалентные химические связи между атомом кислорода и двумя атомами водорода.



Помимо двух пар электронов, общих с атомами водорода, у атома кислорода имеются две пары внешних электронов, не участвующих в образовании связи (неподелённые электронные пары). Все четыре пары электронов занимают определённые области в пространстве

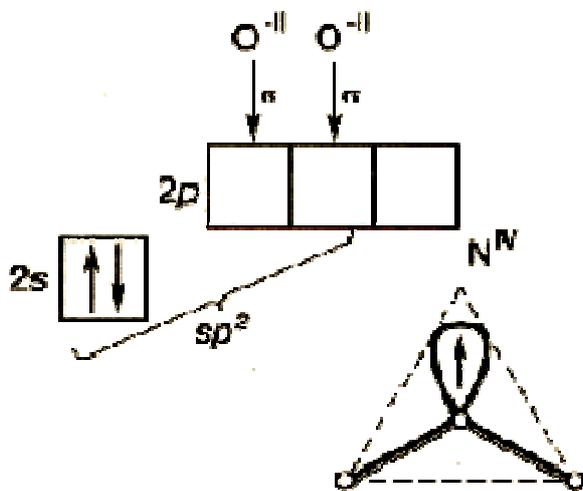
вокруг атома кислорода. Поскольку электроны отталкиваются друг от друга, электронные облака располагаются на возможно большем расстоянии друг от друга. При этом в результате гибридизации меняется форма атомных орбиталей, они вытянуты и направлены к вершинам тетраэдра. Поэтому молекула воды имеет угловую форму, а угол между связями кислород-водород равен  $104,5^\circ$ .

Для предсказания типа гибридизации удобно использовать **донорно-акцепторный механизм** образования связи: происходит перекрывание пустых орбиталей менее электроотрицательного элемента и орбиталей более электроотрицательного элемента с находящимися на них парами электронов. При составлении электронных конфигураций атомов учитывают их **степени окисления** – условное число, характеризующее заряд атома в соединении, рассчитанный исходя из предположения ионного строения вещества.

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- 1) находят центральный атом и определяют число  $\sigma$ -связей (по числу концевых атомов);
- 2) определяют степени окисления атомов в частице;
- 3) составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- 4) если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- 5) изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;
- 6) отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- 7) определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподелённые электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- 8) по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы.

Наличие  $\pi$ -связей не влияет на тип гибридизации. Однако наличие дополнительного связывания может привести к изменению валентных углов, поскольку электроны кратных связей сильнее отталкиваются друг от друга. По этой причине, например, валентный угол в молекуле  $\text{NO}_2$  ( $sp^2$ -гибридизация) увеличивается от  $120^\circ$  до  $134^\circ$ .



Кратность связи азот – кислород в этой молекуле равна 1,5, где единица отвечает одной  $\sigma$ -связи, а 0,5 равно отношению числа орбиталей атома азота, не участвующих в гибридизации (1) к числу оставшихся активных электронных пар у атома кислорода, образующих  $\pi$ -связи (2). Таким образом, наблюдается делокализация  $\pi$ -связей (делокализованные связи – ковалентные связи, кратность которых не

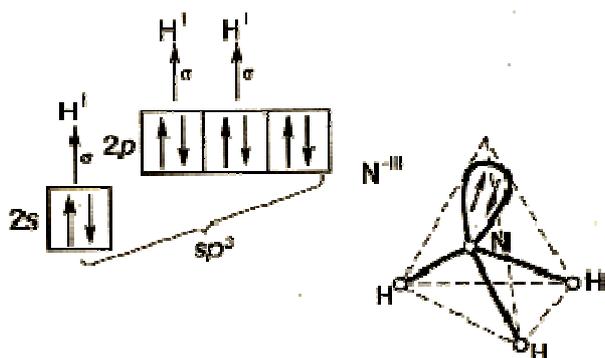
может быть выражена целым числом).

В случае  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$  гибридизации вершины в многограннике, описывающем геометрию химической частицы, равноценны, и поэтому кратные связи и неподелённые пары электронов могут занимать любые из них. Однако  $sp^3d$ -гибридизации отвечает **тригональная бипирамида**, в которой валентные углы для атомов, расположенных в основании пирамиды (экваториальной плоскости), равны  $120^\circ$ , а валентные углы с участием атомов, расположенных в вершинах бипирамиды, равны  $90^\circ$ . Эксперимент показывает, что неподелённые электронные пары всегда располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды. На этом основании делается вывод, что они требуют больше свободного пространства, чем пары электронов, участвующие в образовании связи. Примером частицы с таким расположением неподелённой электронной пары является тетрафторид серы. Если центральный атом одновременно имеет неподелённые пары электронов и образует кратные связи (например, в молекуле  $\text{XeOF}_2$ ), то в случае  $sp^3d$ -гибридизации именно они располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

### *Дипольные моменты молекул*

Идеальная ковалентная связь существует лишь в частицах, состоящих из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и т. д.). Если образуется связь между различными атомами, то электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, то есть происходит поляризация связи. Характеристикой полярности связи служит её дипольный момент.

Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов её химических связей (с учетом наличия неподелённых пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей и, следовательно, электронной плотности, являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды.



На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподелённая пара электронов. Так, молекулы  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$  имеют тетраэдрическую геометрию (с учётом неподелённой пары электронов). Степени ионности связей азот – водород и азот – фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 пм, соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподелённой пары.

Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем дипольном моменте  $\text{NF}_3$ . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподелённой пары.

### Задания к разделу «Строение молекул и ионов»

Используя модель отталкивания валентных электронных пар и метод валентных связей, рассмотрите пространственное строение предложенных молекул и ионов. Укажите: а) число связывающих и неподелённых электронных пар центрального атома; б) число орбиталей, участвующих в гибридизации; в) тип гибридизации; г) тип молекулы или иона ( $\text{AB}_m\text{E}_n$ ); д) пространственное расположение электронных пар;

е) пространственное строение молекулы или иона.

№ задания	Молекула (ион)	№ задания	Молекула (ион)
61	$\text{OF}_2, \text{SO}_4^{2-}$	71	$\text{SOCl}_2, \text{ICl}_2^-$
62	$\text{SO}_2, \text{TeF}_5^-$	72	$\text{PF}_5, \text{ClO}_3^-$
63	$\text{SO}_3, \text{ICl}_4^-$	73	$\text{CCl}_4, \text{ICl}_2^-$
64	$\text{SF}_6, \text{ClO}_3^-$	74	$\text{BCl}_3, \text{SO}_3\text{F}^-$
65	$\text{BF}_3, \text{ICl}_2^+$	75	$\text{CO}_2, \text{ICl}_4^-$
66	$\text{SO}_2, \text{BF}_4^-$	76	$\text{BF}_5, \text{CO}_3^{2-}$
67	$\text{ClO}_2\text{F}, \text{IBr}_2^-$	77	$\text{OF}_2, \text{SO}_4^{2-}$
68	$\text{CO}_3^{2-}, \text{SOF}_4$	78	$\text{BrF}_2^+, \text{SF}_6$
69	$\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{BO}_3^{3-}$	79	$\text{SeO}_2, \text{TeF}_5^-$
70	$\text{CO}_2\text{Cl}_2, \text{BO}_3^{3-}$	80	$\text{SF}_6, \text{BrO}_3^-$

### 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Различают простые и сложные вещества. Простые вещества образованы атомами одного и того же элемента. Их условно разделяют на металлы и неметаллы. К неметаллам относят 22 элемента: благородные газы, галогены и H, B, C, N, O, Si, P, S. Остальные элементы относят к металлам.

Сложные вещества состоят из атомов различных элементов. В зависимости от состава и свойств сложные вещества подразделяют на классы: 1) оксиды; 2) гидроксиды; 3) соли.

Оксидами называют сложные вещества, состоящие из кислорода и какого-либо химического элемента  $\text{Э}_n\text{O}_m$ .

Оксиды различают солеобразующие и несолеобразующие. К последним принадлежат  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SiO}$ . Они не образуют солей, не реагируют с водой, другими оксидами. Солеобразующие оксиды подразделяют на:

основные – оксиды металлов с низкой степенью окисления: +1, +2 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ );

кислотные – оксиды металлов, имеющие степень окисления +5, +6, +7 и неметаллы ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ );

амфотерные – оксиды металлов, проявляющие основные и кислотные свойства, например:  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ .

Гидратные формы оксидов называют гидроксидами. В зависимости от химических свойств их делят на основные (основания), кислотные (кислоты) и амфотерные. Все гидроксиды содержат в своём составе группы  $\text{Э-O-H}$ . В основаниях связь  $\text{Э-O}$  слабее, чем  $\text{O-H}$ :  $\text{Э-O-H} = \text{Э}^+ + (\text{OH})^-$ . В кислотах связь  $\text{Э-O}$  прочнее, чем  $\text{O-H}$ :  $\text{Э-O-H} = (\text{ЭO})^- + \text{H}^+$ . В амфотерных гидроксидах связи по прочности почти равноценны:



Таблица 15 – Классификация гидроксидов

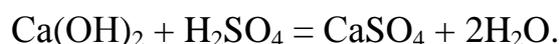
Гидроксиды		
основные	кислотные	амфотерные
NaOH	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{H}_2\text{Be}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{HClO}_4$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{H}_2\text{ZnO}_2$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{H}_3\text{AlO}_3$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{HMnO}_4$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{H}_3\text{CrO}_3$

Соли – химические соединения, представляющие собой продукт полного или частичного замещения атома водорода у кислот на катионы металла (или аммония). Различают три группы солей: кислые, основные, нормальные (средние).

Таблица 16 – Классификация солей

Соли		
средние	кислые	основные
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	CuOHCl
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KHS	(FeOH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
NiCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	NiOHNO <sub>3</sub>

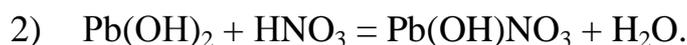
При эквимольных количествах кислоты и основания, участвующих в реакции нейтрализации, получается средняя соль:



При избытке кислоты или основания получается соответственно кислая или основная соли:



гидросульфат кальция



гидроксонитрат свинца

Иногда полезной оказывается классификация солей, в основе которой лежит классификация кислот.

1. Соли бескислородных кислот («иды»): K<sub>2</sub>S, KCN, KCl – сульфид, цианид, хлорид калия.

2. Соли высших кислородсодержащих кислот («аты»): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> – сульфат, ортофосфат, нитрат натрия.

3. Соли низших кислородсодержащих кислот («иты»): K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KPO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub> – сульфит, метафосфит, нитрит калия.

Соли объединяют также в группы по признаку содержания или отсутствия воды в кристаллических образованиях.

*Безводные* соли не содержат в кристаллическом состоянии химически связанной воды: NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl.

*Кристаллогидраты* – в кристаллах солей присутствует определённое количество воды, связанной координационным типом связи: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O (глауберова соль); Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O (бура), MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (горькая соль), CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (медный купорос), CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (гипс) и т. д.

*Двойные соли* – в кристаллической решётке с одним и тем же анионом чередуются катионы разных металлов:  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (карналлит);  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (квасцы).

Перечисленные группы солей существуют только в кристаллическом состоянии, при растворении они полностью распадаются на воду и ионы.

Следующая многочисленная группа солей – *комплексные*:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (II) калия (жёлтая кровяная соль);

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  – гексахлороплатинат (IV) калия;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетрааминомеди (II);

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  – хлорид гексааквакобальта (II).

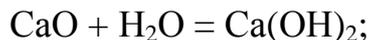
Эти соединения в растворе распадаются на комплексные:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ;  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ ;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ , и внешнесферные ионы (катионы или анионы).

Для каждой из групп рассмотренных соединений можно назвать наиболее характерные реакции, которые и определяют принадлежность того или иного вещества к определённой группе.

### *Химические свойства неорганических соединений*

С водой реагируют:

а) основные оксиды, образованные щелочными и щёлочноземельными металлами:

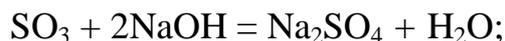


б) кислотные оксиды:

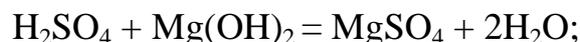
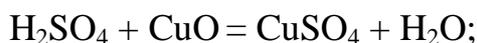


Между собой реагируют соединения с противоположными свойствами, например:

1) взаимодействие кислотных оксидов с основными оксидами и основаниями:

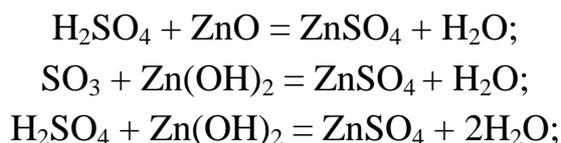


2) взаимодействие кислот с основными оксидами и основаниями:

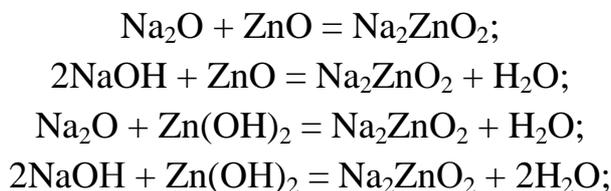


3) взаимодействие кислотных оксидов, кислот с амфотерными оксидами и гидроксидами;

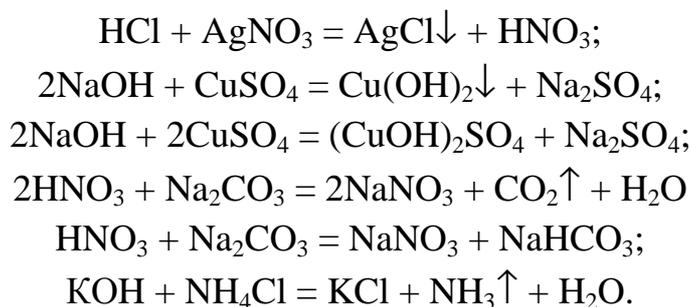




4) оксиды щелочных металлов (основные оксиды) и щёлочи взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами:

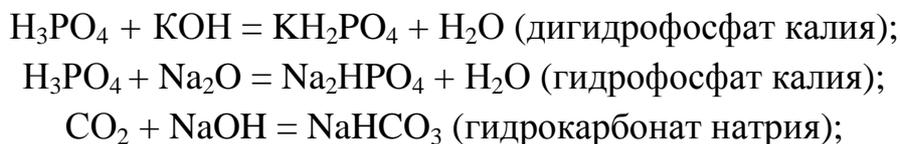


5) кислоты и щёлочи реагируют с солями, если в результате образуются труднорастворимые, газообразные или слабодиссоциирующие соединения.

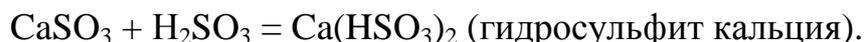


#### *Способы получения кислых солей*

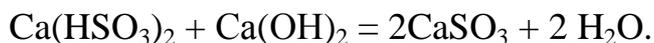
1) Взаимодействием кислоты или кислотного оксида с основанием или основным оксидом при недостатке последних:



2) взаимодействием средней соли с кислотой:

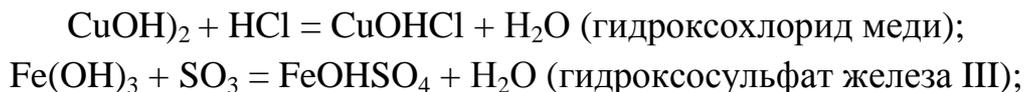


Кислые соли переводят в средние добавлением основания:

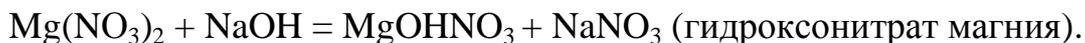


#### *Способы получения основных солей*

1) Взаимодействием основания с кислотным оксидом или кислотой при недостатке последних:



2) взаимодействием средней соли с недостатком щелочи:



Основные соли переводят в средние добавлением кислоты:



**Задания к разделу «Общая характеристика химических элементов  
и их соединений»**

Напишите уравнения возможных реакций взаимодействия KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, Be(OH)<sub>2</sub> с соединениями, приведёнными ниже:

81. K<sub>2</sub>O, NO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, HCl.
82. HBr, Ca(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
83. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, BaO, CO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>.
84. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HI, LiOH, SiO<sub>2</sub>, SrO, CaCO<sub>3</sub>.
85. HCl, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>4</sub>OH, MgO, Ba(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
86. NO, Cu(OH)<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, FeO, CuSO<sub>4</sub>.
87. N<sub>2</sub>O, CaO, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
88. NiSO<sub>4</sub>, KOH, HI, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>.
89. HBr, K<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>.
90. H<sub>2</sub>S, Zn(OH)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, MgO, NaHCO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>.
91. (CoOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, BaCl<sub>2</sub>, CaO, SO<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>.
92. KHS, Mn(OH)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, BaO, CO<sub>2</sub>, HCl.
93. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, FeO, Sr(OH)<sub>2</sub>, KHCO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O.
94. SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, Cd(OH)<sub>2</sub>, NiOHCl, NH<sub>4</sub>Cl.
95. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeO, SnO, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, HCl.
96. CH<sub>3</sub>COOH, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnO, BaCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
97. K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, SO<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, CdO.
98. NiOHNO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, PbO, Cd(OH)<sub>2</sub>, KOH, ZnSO<sub>4</sub>.
99. HNO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, KHCO<sub>3</sub>, CO, BaCl<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>.
100. NO, AgNO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, AlOHCl<sub>2</sub>, NiO, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### 4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Критерием возможности самопроизвольного протекания реакции в данных условиях является изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ):  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – изменения энтальпии и энтропии в ходе химической реакции,  $T$  – абсолютная температура,  $\Delta H$  – энтальпийный фактор,  $T\Delta S$  – энтропийный фактор.

Если  $\Delta G < 0$ , то прямая реакция может протекать самопроизвольно. Если  $\Delta G = 0$ , то  $\Delta H = T\Delta S$ , т. е. энтропийный и энтальпийный факторы уравновешивают друг друга и система находится в состоянии истинного химического равновесия. Если  $\Delta G > 0$ , то самопроизвольно может протекать обратная реакция.

Для проведения термодинамических расчётов используют справочные данные (таблицы термодинамических величин), в которых приводятся чаще всего стандартные энтальпии образования, энергии Гиббса образования и энтропии различных веществ:  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$ .

Стандартная энтальпия образования и энергия Гиббса образования простых веществ принимаются равными нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой в данных условиях модификации (кислород, ромбическая сера, графит, кристаллический йод, жидкий бром и др.). Энтропии простых веществ не равны нулю.

Для расчёта  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  химических реакций применяют закон Гесса или его следствия. Расчётные данные относятся к мольным соотношениям веществ, которые указаны стехиометрическими коэффициентами химического уравнения.

Если нужно рассчитать энергию Гиббса для температуры, отличной от стандартной, то используют уравнение:

$$\Delta G^0_m = \Delta H^0_m - T\Delta S^0_m, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – величины, зависящие от температуры. Например,

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}, \quad (2)$$

$$\Delta G^0_{1000} = \Delta H^0_{1000} - T\Delta S^0_{1000}. \quad (3)$$

Для ориентировочных расчётов можно принять, что  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  мало зависят от температуры (что часто имеет место в действительности), т. е.  $\Delta H^0_T \approx \Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_T \approx \Delta S^0_{298}$ . Тогда уравнение примет вид:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}. \quad (4)$$

Для ориентировочных приближённых расчётов, например,  $\Delta G^0_{1000} = \Delta H^0_{298} - 1000\Delta S^0_{1000}$ , для состояния истинного химического равновесия  $\Delta G^0_m = 0$ , тогда  $\Delta H^0_{298} \approx T\Delta S^0_{298}$ , отсюда:

$$T^* = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}, \quad (5)$$

где  $T^*$  – ориентировочная температура установления истинного химического равновесия.

Эту температуру иногда называют температурой начала реакции. Вблизи этой температуры энергия Гиббса изменяет знак, т. е. изменяется направление процесса.

Энергия Гиббса связана с константой химического равновесия следующим соотношением:

$$\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_T, \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/моль·К.

Так как  $\ln k = 2,3 \cdot \lg K$ , то:

$$\lg K = -\frac{\Delta G^{\circ}_T}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3T} \quad (7)$$

Обратите внимание, что для расчёта константы при температуре  $T$  используется  $\Delta G^{\circ}_T$  при этой же температуре. Например,

$$\lg K_{298} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{298}}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 298} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{298}}{5,69}, \quad (8)$$

$$\lg K_{1000} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{298}}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 1000} = -\frac{\Delta G^{\circ}_{298}}{19,1}. \quad (9)$$

В состоянии истинного химического равновесия  $\Delta G_T = 0$ ,  $K_T = 1$ .

**Пример.** Провести термодинамический расчёт реакции:



Исходные данные из приложения удобно оформить в виде следующей таблицы.

Таблица 17 – Стандартные энтальпия образования, энтропия и энергия Гиббса образования веществ

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
CO(г)	110,5	197,5	-137,1
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,7	-394,4
C(графит)	0	5,7	0

### Решение

1.  $(\Delta H_{298}^0)_{x.p.} = 2 \cdot \Delta H_{CO}^0 - (\Delta H_{CO_2}^0 + \Delta H_C^0) = 2(-110,5) + 393,5 = 172,5 \text{ кДж} > 0$  – эндотермическая реакция – неблагоприятный фактор для протекания химической реакции, особенно при низких температурах.

2.  $(\Delta S_{298}^0)_{x.p.} = 2 \Delta S_{CO}^0 - (\Delta S_{CO_2}^0 + \Delta S_C^0) = 2 \cdot 197,5 - (213,7 + 5,7) = 175,6 \text{ Дж/К} = 175,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} > 0$ .

Прямая реакция сопровождается увеличением энтропии, беспорядок в системе увеличивается – благоприятный фактор для протекания химической реакции в прямом направлении.

3. Рассчитываем стандартную энергию Гиббса реакции двумя способами. При выполнении задания можно считать только одним способом «а»:

а) по закону Гесса:

$$(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} = 2 \Delta G_{CO}^0 - (\Delta G_{CO_2}^0 + \Delta G_C^0) = 2(-137,1) - (-394,4 + 0) = 120,2 \text{ кДж} > 0;$$

б) по уравнению (2):

$$(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} = 172,5 - 298 - 175,6 - 10^{-3} = 172,5 - 52,3 = 120,2 \text{ кДж} > 0.$$

Оказалось, что  $(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} > (\Delta S_{298}^0)_{x.p.} \cdot T$  и тогда  $(\Delta G_{298}^0)_{x.p.} > 0$ , т. е. при стандартных условиях энтальпийный фактор сыграл решающую роль. Таким образом, прямая реакция при стандартных условиях самопроизвольно протекать не может. Может протекать обратная реакция. В данных условиях в системе преобладают процессы агрегации по сравнению с процессами дегазации частиц, т. е. упорядоченность системы возрастает (из двух молей газообразного вещества получается 1 моль газа и 1 моль твёрдого вещества).

$$4. T^* = - \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{172,5}{175,6 \cdot 10^{-3}} \approx 982 \text{ К.}$$

Обратите внимание: если  $\Delta H^0$  выражено в кДж, то и  $\Delta S^0$  должно быть в кДж/К.

$T^* = 982 \text{ К}$  – ориентировочная температура, при которой устанавливается истинное химическое равновесие, выше этой температуры прямая реакция может протекать самопроизвольно.

5. По уравнению (4):

$$(\Delta G_{2000}^0)_{x.p.} = \Delta H_{298}^0 - 2000 \Delta S_{298}^0 = 172,5 - 2000 \cdot 175,6 \cdot 10^{-3} = -178,7 \text{ кДж} < 0.$$

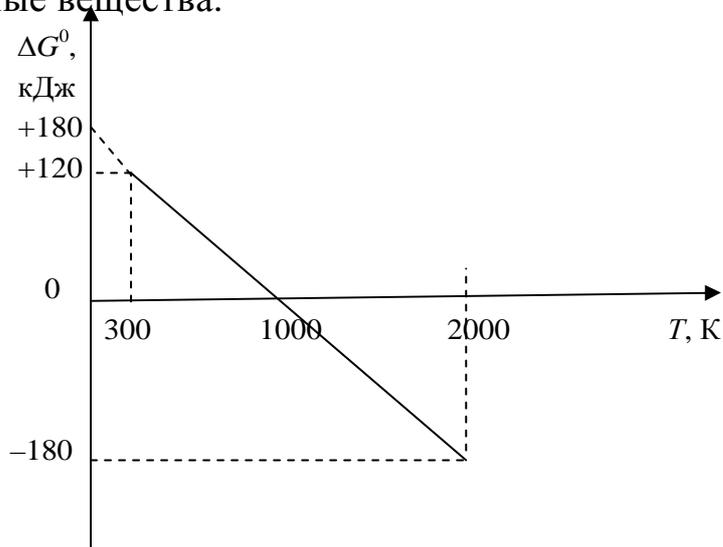
Т. е. при 2000 К:  $\Delta S_{298}^0 \cdot T > \Delta H_{x.p.}^0$ .

Энтропийный фактор стал решающим, самопроизвольное протекание прямой реакции стало возможно: из одного моля газа и 1 моля твёрдого вещества образуется 2 моля газа.

$$6. \lg K_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 298} = -\frac{120,2}{5,69} = -21,1;$$

$$\lg K_{298} = -21,1; K_{298} \approx 10^{-21} \ll 1.$$

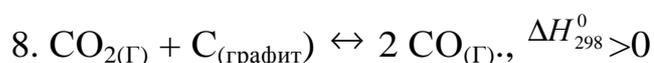
Система далека от состояния истинного химического равновесия, в ней преобладают исходные вещества.



Зависимость  $\Delta G$  от температуры для реакции  $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}_{(\text{графит})} \leftrightarrow 2 \text{CO}(\text{г})$ .

$$7. \lg K_{2000} = -\frac{\Delta G_{2000}^0}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 2000} = -\frac{178,7}{38,2} = 4,68;$$

$\lg K_{2000} = 4,8 \cdot 10^4 \gg 1$  – система также далека от состояния равновесия, при этой температуре в ней преобладают продукты реакции.



По принципу Ле Шателье при повышении температуры равновесие должно смещаться в сторону прямой реакции, константа равновесия должна увеличиваться.

9. Рассмотрим, как согласуются наши расчётные данные с принципом Ле Шателье. Представим некоторые данные, показывающие зависимость энергии Гиббса и константы равновесия указанной реакции от температуры:

Таблица 18 – Зависимость энергии Гиббса и константы равновесия

$T, \text{K}$	$\Delta G_m^0, \text{kJ}$	$K_T$
298	120,2	$10^{-21}$
982	0	1
2000	-178,7	$4,8 \cdot 10^4$

Таким образом, с увеличением температуры увеличивается константа равновесия, т. е. равновесие смещается в сторону прямой реакции (образования  $\text{CO}(\text{г})$ ).

## Задания к разделу «Термодинамика химических процессов»

При решении задач этого раздела пользуйтесь таблицей 1 приложения.

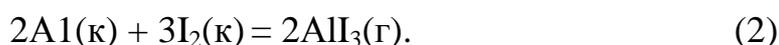
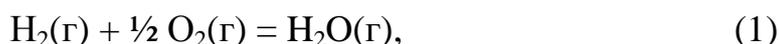
Для указанной реакции:

- а) рассчитать стандартную энтальпию и энтропию;
- б) объяснить, какой из факторов: энтальпийный или энтропийный способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении;
- в) в каком направлении (прямом или обратном) будет протекать реакция при 298 К и 1000 К;
- г) рассчитать температуру, при которой равновероятны оба процесса;
- д) назвать все способы увеличения концентрации продуктов равновесной смеси;
- е) построить график зависимости  $\Delta G_p$  (кДж) от  $T$  (К).

№ задания	Реакция	№ задания	Реакция
101	$\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})} = 2 \text{CO}_{(\text{г})}$	111	$\text{C}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$
102	$\text{N}_{2(\text{г})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})} = 2 \text{NH}_{3(\text{г})}$	112	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 4 \text{H}_{2(\text{г})}$
103	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	113	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$
104	$\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$	114	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})} = 2 \text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
105	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 4 \text{H}_{2(\text{г})}$	115	$\text{CO}_{2(\text{г})} + 4 \text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
106	$2 \text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{NO}_{2(\text{г})}$	116	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2 \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
107	$\text{PCl}_{5(\text{г})} = \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$	117	$2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6 \text{SO}_{2(\text{г})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$
108	$2 \text{NO}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$	118	$2 \text{CaO}_{(\text{к})} + 4 \text{NO}_{2(\text{г})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})}$
109	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	119	$4 \text{NO}_{2(\text{г})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4 \text{HNO}_{3(\text{ж})}$
110	$2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} = \text{S}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	120	$2 \text{SO}_{2(\text{г})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$

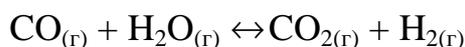
## 5. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Кинетика – учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакции является неравенство  $\Delta G_p.T < 0$ . Но это неравенство не является ещё полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так,  $(\Delta G^0_{298}) \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = -228,59$  кДж/моль, а  $(\Delta G^0_{298}) \text{AlCl}_3(\text{к}) = -313,8$  кДж/моль и, следовательно, при  $T = 298$  К и  $p = 1$  атм возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платины для первой и воды для второй). Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых – концентрация (давление) реагентов, температура и наличие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

**Пример.** Константа равновесия гомогенной системы



при  $85^\circ$  С равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации  $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$  моль/л.

*Решение.* При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей есть тоже величина постоянная и называется константой равновесия данной системы.

$$v_{\text{пр}} = K_1[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}];$$

$$v_{\text{обр}} = K_2[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2];$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение  $K_{\text{равн}}$  входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрации  $[\text{CO}_2]_{\text{равн}} = x$  моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также  $x$  моль/л. По столько же молей ( $x$  моль/л)  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  расходуется для образования по  $x$  молей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Следовательно, равновесные концентрации всех четырёх веществ будут:

$$[\text{CO}_2]_{\text{равн}} = [\text{H}_2]_{\text{равн}} = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_{\text{равн}} = (3 - x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение, а затем и исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (2-x)},$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6; \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2]_{\text{равн}} &= 1,2 \text{ моль/л;} \\ [\text{H}_2]_{\text{равн}} &= 1,2 \text{ моль/л;} \\ [\text{CO}]_{\text{равн}} &= (3 - 1,2) = 1,8 \text{ моль/л;} \\ [\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} &= (2 - 1,2) = 0,8 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

### Задания к разделу «Элементы химической кинетики, химическое равновесие»

Равновесие в системе:  $\text{A}(\text{г}) + \text{B}(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{C}(\text{г})$  установилось при следующих концентрациях:  $[\text{B}]$  и  $[\text{C}]$ , моль/л. Определить исходную концентрацию вещества  $[\text{B}]_0$  и константу равновесия, если исходная концентрация вещества А равна  $[\text{A}]_0$  моль/л.

№ задания	Концентрация, моль/л			№ задания	Концентрация, моль/л		
	$[\text{B}]$	$[\text{C}]$	$[\text{A}]_0$		$[\text{B}]$	$[\text{C}]$	$[\text{A}]_0$
121	0,12	0,216	0,276	131	0,05	0,1	0,15
122	0,15	0,25	0,35	132	0,06	0,15	0,18
123	0,13	0,26	0,4	133	0,07	0,17	0,2
124	0,1	0,27	0,22	134	0,08	0,19	0,22
125	0,025	0,05	0,36	135	0,09	0,2	0,25
126	0,015	0,03	0,05	136	0,1	0,22	0,27
127	0,01	0,03	0,04	137	0,11	0,24	0,29
128	0,02	0,05	0,06	138	0,12	0,26	0,31
129	0,03	0,07	0,065	139	0,13	0,28	0,32
130	0,04	0,09	0,085	140	0,15	0,3	0,34

## 6. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Содержание растворённого вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными единицами – долями или процентами, либо величинами размерными – концентрациями. Ниже приведены наиболее часто употребляемые в химии способы выражения содержания растворённого вещества в растворе:

Способ выражения содержания растворённого вещества в растворе:

1. Массовая доля ( $\omega$ ) – процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора; например,  $\omega = 9,25\%$  (масс.).

2. Мольная доля ( $N_i$ ) – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе. Например, в системе, состоящей из растворителя и единственного растворённого вещества, мольная доля последнего ( $N_2$ ) равна:

$$(N_2) = n_2 / (n_1 + n_2),$$

а мольная доля растворителя ( $N_1$ ) равна:

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2),$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – соответственно количество вещества растворителя и количество растворённого вещества.

3. Молярная концентрация или молярность ( $C_m$  или  $M$ ) – отношение количества растворённого вещества к объёму раствора; например, 1,5 М раствор или  $C_m = 1,5$  моль/л.

4. Моляльная концентрация или моляльность ( $m$ ) – отношение количества растворённого вещества к массе растворителя. Например,  $m = 1,5$  моль/кг ( $H_2O$ ).

5. Эквивалентная концентрация или нормальность ( $C_n$  или  $n$ ) – отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объёму раствора, например, 0,75 н раствор или  $C_n = 0,75$  моль/л.

**Пример 1.** В 250 г воды растворено 50 г кристаллогидрата  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Вычислить массовую долю кристаллогидрата и безводного сульфата железа (II) в растворе.

*Решение.* Масса полученного раствора составляет 300 г. Массовую долю кристаллогидрата находим из пропорции:

300 г раствора	–	100%
50 г кристаллогидрата	–	$x\%$

$$x = 50 \cdot 100 / 300 = 16,7\%.$$

Теперь вычислим массу безводной соли в 50 г кристаллогидрата. Молярная масса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  равна 278 г/моль, а молярная масса  $\text{FeSO}_4$  составляет 152 г/моль. Содержание  $\text{FeSO}_4$  в 50 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  найдём из пропорции:

$$278 : 152 = 50 : x; \quad x = 50 \cdot 152 / 278 = 27,4 \text{ г.}$$

Отсюда массовая доля безводной соли в 300 г раствора равна:

$$\omega = 27,4 \cdot 100/300 = 9,1\%.$$

**Пример 2.** Найти моляльность, нормальность и молярность 15%-ного (по массе) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,10$  г/мл).

*Решение.* Для вычисления моляльности найдём сначала массу серной кислоты, приходящуюся на 1000 г воды:

$$1000 : 85 = x : 50; \quad x = 15 \cdot 1000 / 85 = 176,5 \text{ г.}$$

Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 98 г/моль; следовательно,  $m = 176,5/98 = 1,80$  г

Для расчёта нормальности и молярности раствора найдём массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т. е. в  $1000 \cdot 1,1 = 1100$  г) раствора:

$$1100 : 100 = y : 15;$$

$$y = 15 \cdot 1100 / 100 = 165 \text{ г.}$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 г/моль. Следовательно:

$$C_n = 165/49 = 3,37 \text{ н.}$$

$$C_m = 165/98 = 1,68 \text{ моль/л} = 1,68 \text{ М.}$$

### Задания к разделу «Вода, растворы»

141. а) Вычислить процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 760 мл воды.

б) Вычислить молярность 10%-ного раствора азотной кислоты, плотность которого 1,056 г/мл.

142. а) Сколько граммов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и воды нужно взять, чтобы приготовить 1 литр 10%-ного раствора в расчёте на безводную соль (плотность раствора 1,1 г/мл)?

б) Определите молярность 10%-ного раствора серной кислоты, плотность которого 1,066 г/мл.

143. а) В 300 г раствора содержится 36 г KOH (плотность раствора 1,1 г/мл). Вычислите процентную и молярную концентрацию данного раствора.

б) Сколько граммов кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

144. а) Какое количество медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно добавить к 150 мл воды, чтобы получить 5%-ный раствор в расчёте на безводную соль?

б) Определите молярность 10%-ного раствора серной кислоты, плотность которого 1,066 г/мл.

145. а) 25 г медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворили в 175 г воды. Определите процентную концентрацию раствора в расчёте на безводную соль.

б) В 500 мл раствора, плотность которого 1,03 г/мл, растворено 120 г уксусной кислоты. Определите процентную и молярную концентрацию раствора.

146. а) Вычислите молярность 38%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого 1,194 г/мл.

б) Вычислите процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 120 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 360 мл воды.

147. а) Определите молярную концентрацию 16%-ного раствора сульфата меди (II), плотность которого 1,18 г/мл.

б) Сколько граммов железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно для приготовления 500 мл 2,5 М раствора в расчёте на безводную соль?

148. а) Сколько миллилитров 30%-ного раствора KOH, плотность которого 1,29 г/мл, нужно взять, чтобы приготовить 3 л 0,5 М раствора?

б) Сколько граммов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  можно получить из 1 л 12%-ного раствора безводной соли, плотность которого 1,122 г/мл?

149. а) Вычислить процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 760 мл воды.

б) Вычислить молярную концентрацию раствора сульфата калия, в 20 мл которого содержится 1,74 г растворённого вещества.

150. а) Сколько граммов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и воды нужно взять, чтобы приготовить 1 литр 10%-ного раствора в расчёте на безводную соль (плотность раствора 1,1 г/мл)?

б) Вычислить процентную концентрацию одномолярного раствора нитрата никеля (II), плотность которого 1,14 г/мл.

151. а) Вычислите процентную концентрацию 1,4 М раствора нитрата серебра, плотность которого 1,18 г/мл.

б) Сколько граммов кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ?

152. а) Какое количество медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно добавить к 150 мл воды, чтобы получить 5%-ный раствор в расчёте на безводную соль?

б) Сколько миллилитров 36%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого 1,19 г/мл, необходимо взять для приготовления 4 л 0,5 М раствора?

153. а) 25 г медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворили в 175 г воды. Определите процентную концентрацию раствора в расчёте на безводную соль.

б) Сколько граммов гидроксида натрия содержится в 500 мл его 0,25М раствора?

154. а) Сколько миллилитров 96%-ной серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 0,5 М раствора?

б) Вычислите процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 120 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  в 360 мл воды.

155. а) Определите молярность 20%-ного раствора соляной кислоты, плотность которого 1,09 г/мл.

б) Сколько граммов железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  нужно для приготовления 500 мл 2,5 М раствора в расчёте на безводную соль?

156. а) Вычислите молярность 20%-ного раствора хлорида цинка, плотность которого 1,188 г/мл.

б) Сколько граммов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  можно получить из 1 л 12%-ного раствора безводной соли, плотность которого 1,122 г/мл?

157. а) Вычислить процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  в 760 мл воды.

б) Какую массу соли нужно прибавить к 10 кг воды для приготовления 10%-ного раствора?

158. а) Сколько граммов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и воды нужно взять, чтобы приготовить 1 л 10%-ного раствора в расчёте на безводную соль (плотность раствора 1,1 г/мл)?

б) Для приготовления уксуса 230 мл воды смешали с 20 г уксусной эссенции 80%-ный раствор уксусной кислоты). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

159. а) Вычислить процентную концентрацию раствора сульфата натрия, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  в 760 мл воды.

б) Вычислите молярную концентрацию иодида калия, 1 мл которого содержит 0,0017 г соли.

160. а) Какое количество медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нужно добавить к 150 мл воды, чтобы получить 5%-ный раствор в расчёте на безводную соль?

б) Сколько миллилитров 28%-ного раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,142$  г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 0,15 М раствора?

## 7. СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Разбавленные растворы неэлектролитов обладают рядом свойств (коллигативные свойства), количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворённого вещества и от количества растворителя. Некоторые коллигативные свойства растворов используются для определения молекулярной массы растворённого вещества. Зависимость этих свойств от концентрации выражается уравнениями:

1. Понижение давления пара растворителя над раствором,  $\Delta p$  (закон Рауля):

$$p_1 = N_1 p_0;$$
$$\Delta p = p_0 - p_1 = N_2 p_0 = p_0 \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Здесь  $p_1$  – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором;  $p_0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;  $N_1$  – мольная доля растворителя;  $N_2$  – мольная доля растворённого вещества;  $n_1$  – количество растворителя;  $n_2$  – количество растворённого вещества.

2. Понижение температуры кристаллизации раствора,  $\Delta t_{\text{крист}}$ :

$$\Delta t_{\text{крист}} = K \cdot m.$$

Здесь  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $m$  – моляльная концентрация растворённого вещества.

3. Повышение температуры кипения раствора,  $\Delta t_{\text{кип}}$ :

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot m.$$

Здесь  $E$  – эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

4. Осмотическое давление,  $P$ , кПа:

$$P = C_m RT.$$

Здесь  $C_m$  – молярная концентрация;  $R$  – газовая постоянная [8,31 Дж/моль·К];  $T$  – температура, К.

**Пример.** Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2%-ного водного раствора глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .

*Решение.* По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры, кипения раствора ( $\Delta t$ ) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением:

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{M m_1},$$

где  $K$  – криоскопическая или эбуллиоскопическая константа. Для воды они соответственно равны 1,86 и 0,52°;  $m$  и  $M$  – соответственно масса растворённого вещества и его молярная масса;  $m_1$  – масса растворителя.

Понижение температуры кристаллизации 2%-ного раствора  $C_6H_{12}O_6$  находим из формулы:

$$\Delta t = 1,86 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21^\circ C .$$

Вода кристаллизуется при 0°С, следовательно, температуры кристаллизации раствора:

$$0 - 0,21 = -0,21^\circ C .$$

Из формулы находим и повышение температуры кипения 2%-ного раствора:

$$\Delta t = 0,52 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,060^\circ C .$$

Вода кипит при 100°С, следовательно, температура кипения этого раствора  $100 + 0,06 = 100,06^\circ C$ .

### **Задания к разделу «Свойства разбавленных растворов неэлектролитов»<sup>1</sup>**

161. Вычислите процентную концентрацию водного раствора сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , зная температуру кристаллизации раствора ( $-0,93^\circ C$ ).

162. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ , зная, что этот раствор кипит при  $100,39^\circ C$ .

163. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина  $C_{10}H_8$  в бензоле. Температура кипения бензола  $80,2^\circ C$ .

164. Вычислите процентную концентрацию водного раствора метанола  $CH_3OH$ , температура кристаллизации которого  $-2,79^\circ C$ .

165. Чему равно давление насыщенного пара над 30%-ным водным раствором карбамида  $CO(NH_2)_2$  при температуре  $100^\circ C$ .

166. При какой приблизительно температуре будет кипеть 50%-ный (по массе) водный раствор сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ?

167. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 10%-ный (по массе) водный раствор этилового спирта  $C_2H_5OH$ ?

168. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при  $-20^\circ C$ ?

---

<sup>1</sup> При решении задач этого раздела использовать данные таблицы 2 приложения.

169. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта ( $\rho = 0,8$  г/мл). При какой наименьшей температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замёрзнет?

170. Водно-спиртовой раствор, содержащий 15% спирта ( $\rho = 0,97$  г/мл), кристаллизуется при  $-10,26^\circ\text{C}$ . Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.

171. Температура кипения водного раствора сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  равна  $101,4^\circ\text{C}$ . Вычислить моляльную концентрацию и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзает этот раствор?

172. При какой температуре будет кристаллизоваться водный раствор сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ?

173. Определить температуру кипения водного раствора глицерина концентрацией 6,45%.

174. Раствор нафталина в бензоле кипит при температуре  $81,25^\circ\text{C}$ . Температура кипения бензола  $80,2^\circ\text{C}$ . Определить массовую долю нафталина в растворе.

175. Водный раствор метанола имеет концентрацию растворённого вещества 4,85%. При какой температуре будет кристаллизоваться данный раствор?

176. Водный раствор сахарозы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  кипит при  $101^\circ\text{C}$ . Какова массовая доля сахарозы в растворе?

177. Водный раствор этилового спирта кристаллизуется при температуре  $-27^\circ\text{C}$ . Какова процентная концентрация (по массе) этого раствора?

178. Смешаны вода и этиловый спирт в массовом соотношении 2:1. При какой температуре будет кристаллизоваться этот раствор?

179. Какой объём метилового спирта ( $\rho = 0,8$  г/мл) нужно добавить к 9 л воды, чтобы полученный раствор не замерзал до  $-8^\circ\text{C}$ ?

180. Определить температуру кристаллизации водно-спиртового раствора, плотность которого  $\rho = 0,97$  г/мл, содержащего 5% спирта с относительной молекулярной массой 32.

## 8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Электролитами называют вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся неорганические кислоты, а также основания, амфотерные гидроксиды и соли. Они распадаются в водных растворах и расплавах на катионы ( $K^{n+}$ ) и анионы ( $A^{m-}$ ).

Процесс распада молекул электролитов на ионы в среде растворителя называется электролитической диссоциацией (или ионизацией).

Для количественной характеристики силы электролита используют понятие степени электролитической диссоциации (ионизации) –  $\alpha$ , которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу молекул электролита, введенных в раствор ( $N$ ):

$$\alpha = n / N.$$

Таким образом,  $\alpha$  выражают в долях единицы.

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ( $\alpha \approx 1$ ) и слабые ( $\alpha < 1$ ).

### *Сильные электролиты*

- 1) Соли (средние, кислые:  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaHCO_3$ .
- 2) Неорганические кислоты;  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HClO_4$  и др.
- 3) Гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов:  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Ba(OH)_2$  и др.

Сильные электролиты диссоциируют в водном растворе практически полностью:

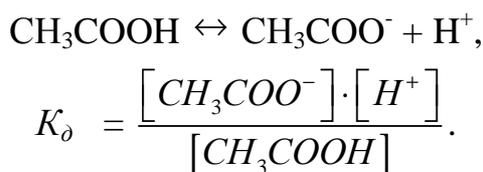


### *Слабые электролиты*

- 1) Почти все органические кислоты:  $CH_3COOH$ ,  $H_2C_2O_4$  и др.
- 2) Некоторые неорганические кислоты:  $H_2CO_3$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $HNO_2$ ; и др.
- 3) Гидроксиды металлов основного характера (кроме щелочных и щёлочноземельных) и гидроксид аммония  $NH_4OH$ .
- 4) Амфотерные гидроксиды:  $Al(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$  и др.

Для слабых электролитов диссоциация – обратимый процесс, для которого справедливы общие законы равновесия.

Диссоциацию слабых электролитов характеризует константа равновесия, называемая константой диссоциации (ионизации) –  $K_d$ :



Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, и каждую ступень равновесного состояния характеризует своя константа диссоциации (причём  $K_{d1}$ , всегда больше  $K_{d2}$ ; и т. д.), например, при диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ :



$$K_{d1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 6 \cdot 10^{-8};$$



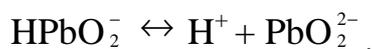
$$K_{d2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1 \cdot 10^{-14},$$

где [ ] – равновесные концентрации ионов и молекул.

**Диссоциация  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :** 1-я ступень  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$ ;

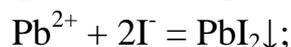
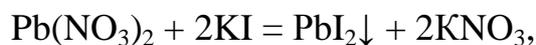
2-я ступень  $\text{Cu}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$ .

**Амфотерные гидроксиды, например  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,** диссоциируют по основному типу:

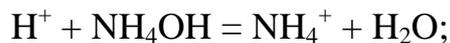
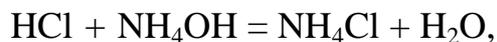
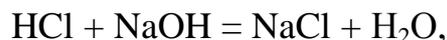
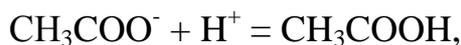
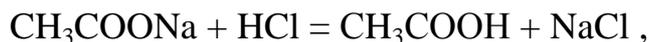


В растворах электролитов реакции протекают между ионами. Для записи ионных реакций применяют ионные уравнения. При составлении ионных уравнений реакции все слабые электролиты, газы и труднорастворимые электролиты записывают в молекулярной форме, все сильные электролиты (кроме труднорастворимых солей) в ионной форме. Примеры составления ионных уравнений реакций:

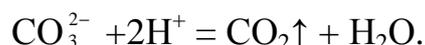
- образование труднорастворимых соединений:



- реакции с участием слабодиссоциирующих соединений:

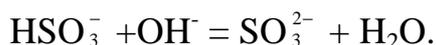
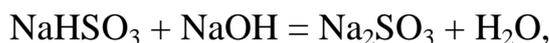
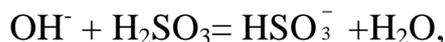


- образование газообразных веществ:



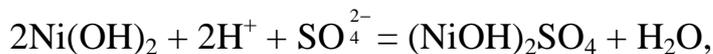
**Пример 1.** Осуществить превращения  $\text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$

*Решение.*  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

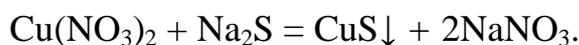
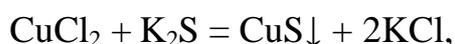
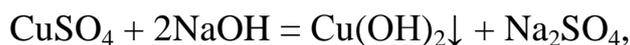
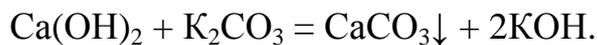
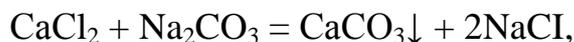
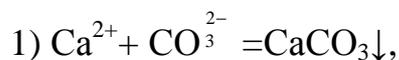


**Пример 2.** Осуществить превращения  $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{NiOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ni}_2\text{SO}_4$

*Решение.*  $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NiOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$



**Пример 3.** По ионным уравнениям реакций составить молекулярные



**Задания к разделу «Электролитическая диссоциация.  
Ионно-молекулярные уравнения»**

Задание 1. Напишите уравнения диссоциации и константы диссоциации для слабых электролитов.

Задание 2. По заданным ионным уравнениям напишите соответствующие молекулярные уравнения.

Задание 3. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций для следующих превращений.

№ п/п	Задание 1	Задание 2	Задание 3
181	Sn(OH) <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub>	$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cl}^- = \text{CrOHCl}_2$	$\text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$
182	Al(OH) <sub>3</sub> , HCN	$\text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$
183	Zn(OH) <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{NiOHCl}$	$\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3$
184	Be(OH) <sub>2</sub> , HF	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{FeOHCl}$	$\text{NaHTe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Te} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$
185	Bi(OH) <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Br}^- = \text{CdOHBr}$	$\text{NaHSe} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{AgBr}$
186	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaHS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{KBr}$
187	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Be(OH) <sub>2</sub>	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$
188	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub>	$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$(\text{SnOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SnSO}_4 \rightarrow \text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SnO}_2$
189	ZnCl <sub>2</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub>	$\text{NiOHCl} + \text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$\text{BaBr}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
190	H <sub>2</sub> Te, Al(OH) <sub>3</sub>	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{CoOHCl}$	$[\text{Cr(OH)}_2]_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CrOHSO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cr(OH)}_3$
191	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	$\text{FeOHCl} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
192	Cr(OH) <sub>3</sub> , HF	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- = \text{CuOHCl}$	$\text{FeOHSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{FeCl}_3$
193	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Be(OH) <sub>2</sub>	$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + 2\text{Cl}^- = \text{AlOHCl}_2$	$\text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{KAlO}_2$
194	HI, Sn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} = \text{CrOHSO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow [\text{Al(OH)}_2]\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al(OH)}_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2$

195	BaBr <sub>2</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} =$ AlOHSO <sub>4</sub>	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_2]\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na-CrO}_2$
196	H <sub>2</sub> Se, Cr(OH) <sub>3</sub>	$\text{Be}^{2+} + 4\text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-}$ + 2H <sub>2</sub> O	$\text{AlOHSO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$
197	CoCl <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Br}^- =$ CdOHBr	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KFeO}_2$
198	HCN, Cr(OH) <sub>3</sub>	$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{BaBr}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$
199	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Be(OH) <sub>2</sub>	$\text{Co}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- =$ CoOHCl	$(\text{PbOH})_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2$
200	Na <sub>2</sub> S, Zn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- =$ CuOHCl	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4$

## 9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей – это процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к смещению ионного равновесия воды и изменению рН среды.

Гидролиз является обратимым процессом. В реакциях гидролиза участвуют ионы слабых электролитов: катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Причина гидролиза – образование слабодиссоциированных или труднорастворимых продуктов. Следствием гидролиза является нарушение равновесия в системе  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ; в результате среда становится либо кислой ( $\text{pH} < 7$ ), либо щелочной ( $\text{pH} > 7$ ).

1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), то в водном растворе она диссоциирует:



и остаток слабой кислоты частично реагирует с водой, стараясь отнять у неё ион водорода. Гидролиз  $\text{CH}_3\text{COONa}$  выражается следующим ионным уравнением:



в молекулярной форме гидролиз записывается так:

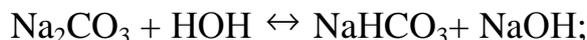


Продуктами гидролиза этих солей являются слабая кислота – в случае однозарядного аниона, кислая соль – в случае многозарядного аниона.

Таким образом, при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза. Гидролиз в этих случаях обратим, т. е. протекает не до конца. Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз соли этой кислоты.

При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например ступенчатый гидролиз раствора соли карбоната натрия:

I ступень гидролиза: молекулярное уравнение:



ионное уравнение:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ;

II ступень гидролиза: молекулярное уравнение:



ионное уравнение:  $\text{HCO}_3^- + \text{HON} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ .

Гидролиз по второй ступени протекает значительно слабее, чем по первой.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты (например,  $\text{AlCl}_3$ ). В зависимости от заряда катиона в результате гидролиза может получиться или основная соль, или основание.

В водном растворе эти соли диссоциируют:



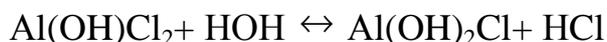
Ион металла  $\text{Al}^{3+}$ , который представляет собой остаток слабого основания ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), частично реагирует с водой, стараясь отнять у неё гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ :

I степень гидролиза: молекулярное уравнение:



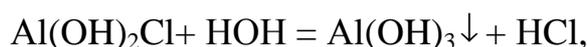
ионное уравнение:  $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ ;

II степень гидролиза: молекулярное уравнение:



ионное уравнение:  $\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$ ;

III степень гидролиза: молекулярное уравнение:



ионное уравнение:  $(\text{Al}(\text{OH})_2)^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{H}^+$ .

Гидролиз по первой степени всегда протекает в большей степени, чем по второй и третьей. Вторая и третья стадии гидролиза идут в чрезвычайно малой степени, практически не идёт, так как из трёх оснований  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  более слабым является первое, поэтому равновесие второй и третьей степени сильно сдвинуто вправо в случае разбавления раствора или повышения температуры. Уменьшить гидролиз (сместить равновесие влево) можно, добавляя в раствор соль (увеличивая концентрацию раствора), охлаждая раствор, добавляя к раствору кислоту.

В результате гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию. Гидролиз обратим, т. е. протекает не до конца. Чем слабее основание, тем сильнее гидролиз соли этого основания.

3. Соли слабого основания и слабой кислоты (например, раствор  $\text{NH}_4\text{CN}$ ). Эти соли обычно гидролизуются до конца, т. е. до слабого основания и слабой кислоты.

Гидролиз  $\text{NH}_4\text{CN}$  в ионной форме:



в молекулярной форме:

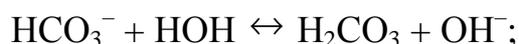
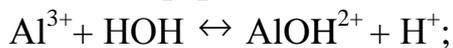


Растворы этих солей могут иметь кислую щелочную или нейтральную реакцию в зависимости от значений констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания. Раствор  $\text{NH}_4\text{CN}$  будет иметь щелочную реакцию, так как:

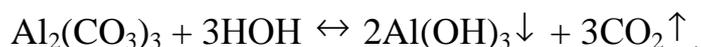
$$K_0(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5},$$

$$K_0(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}.$$

Гидролиз  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  в ионной форме:



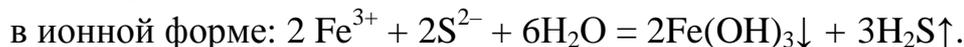
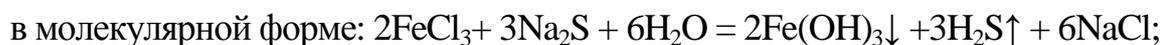
в молекулярной форме:



Следует отметить, что большая часть солей третьего типа практически нерастворимы в воде.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например,  $\text{NaCl}$ ) не гидролизуются, т. к. соответствующие ионы металла и кислотного остатка с водой не реагируют. Растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.

5. При совместном гидролизе двух солей образуется слабое основание и слабая кислота:



### Задания к разделу «Гидролиз солей»

Задание 1. Написать уравнения гидролиза солей в молекулярной и ионной формах, указать pH растворов ( $\text{pH} > 7$  или  $\text{pH} < 7$ ).

Задание 2. Написать уравнения реакций, протекающих между веществами в водных растворах.

№п/п	Задание 1		Задание 2	
201	$\text{BeCl}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{AlBr}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$
202	$\text{K}_2\text{S}$	$\text{FeSO}_4$	$\text{SnBr}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SnCl}_2$
203	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{CrBr}_3$	$\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
204	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	$\text{KCN}$	$\text{CrBr}_3 + \text{K}_2\text{S}$	$\text{BeCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$
205	$\text{NiSO}_4$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{BeBr}_2$	$\text{K}_2\text{S} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
206	$\text{NaCN}$	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_2$
207	$\text{CoCl}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{CrBr}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
208	$\text{CdBr}_2$	$\text{SnBr}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{SiO}_3$	$\text{SnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$

209	BaS	CuSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
210	KHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
211	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	CrCl <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	BeCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
212	CuCl <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
213	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
214	FeCl <sub>3</sub>	Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S + AlBr <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
215	NaHS	ZnSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S + Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AlBr <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
216	Na <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FeBr <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
217	KHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> S + BeSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + BiBr <sub>2</sub>
218	CdBr <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Br + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
219	Be(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + SnCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl + K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
220	NiSO <sub>4</sub>	CrBr <sub>3</sub>	BeBr <sub>2</sub> + BaS	SnCl <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

## 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называют реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов.

Степень окисления – это условный заряд атома элемента, который вычисляют, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов (как правило, обозначается арабской цифрой, заряд ставят перед цифрой).

Для нахождения степени окисления используют следующие правила:

- 1) степень окисления атомов в простых веществах равна нулю;
- 2) фтор во всех соединениях без исключения имеет степень окисления  $-1$ ;
- 3) степень окисления кислорода равна  $-2$  (исключение: фториды кислорода, например,  $\text{OF}_2$ ; пероксиды, субоксиды, озониды);
- 4) степень окисления водорода равна  $+1$  (исключение – гидриды металлов, например  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.);
- 5) степень окисления щелочных металлов в соединениях равна  $+1$ , щелочноземельных  $+2$ , алюминия  $+3$ ;
- 6) алгебраическая сумма степеней окисления в молекуле равна нулю.

Для определения степени окисления атомов элементов составляют простейшие алгебраические уравнения. Например, для  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  степень окисления марганца ( $x$ ):

$$\text{MnO}_2 \quad x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +4;$$

$$\text{K}_2\text{MnO}_4 \quad 2 \cdot (+1) + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +6;$$

$$\text{KMnO}_4 \quad 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0 \quad x = +7.$$

7) заряд иона равен алгебраической сумме степеней окисления атомов элементов, входящих в состав иона.

$$\text{NO}_3^- \quad +5 + 3 \cdot (-2) = -1;$$

$$\text{SO}_4^{2-} \quad +6 + 4 \cdot (-2) = -2;$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \quad +2 \cdot (+6) + 7 \cdot (-2) = -2.$$

Заряд иона, как правило, ставят после цифры.

### Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций можно применять два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций).

Для нахождения коэффициентов при составлении окислительно-восстановительных реакций необходимо:

1) соблюдение материального баланса (число атомов данного элемента в левой и правой части должно быть одинаковым);

2) соблюдение электронного баланса: число электронов, отданных восстановителем (*Red*), должно быть равно числу электронов, принятых окислителем (*Ox*). Например:

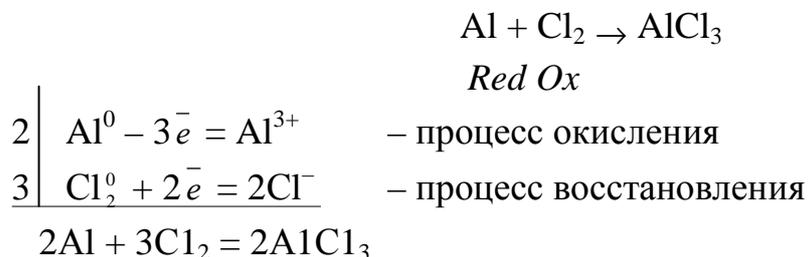


Таблица 19 – Правила использования среды

Процессы	Среда в окислительно-восстановительных реакциях в расчёте на «O <sup>2-</sup> » в соединении		
	кислая (H <sup>+</sup> )	щелочная (OH <sup>-</sup> )	нейтральная (H <sub>2</sub> O)
Связать «O <sup>2-</sup> » $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^-$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}^-$
Ввести «O <sup>2-</sup> » $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$

*Алгоритм расстановки коэффициентов методом полуреакций:*



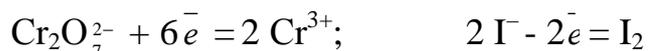
1. Записывают исходные вещества и продукты полуреакций окисления и восстановления (сильные электролиты записывают в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, газы, осадки – в виде молекул):



2. Уравнивают количество атомов элемента, изменяющего степень окисления:



3. По изменению степени окисления подсчитывают количество отданных или принятых электронов:

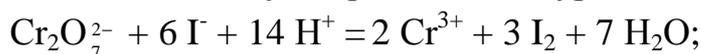


4. При необходимости уравнивают кислород и водород, используя правила среды:

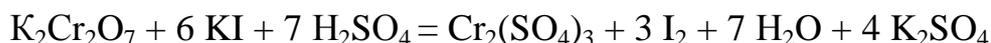


5. Проверяют суммарный заряд ионов и электронов левой и правой части уравнения.

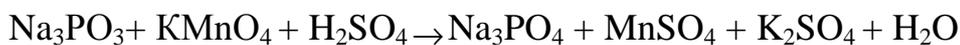
6. Составляют суммарное ионное уравнение реакции:



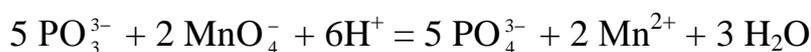
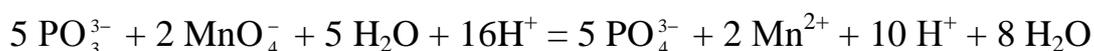
7. Составляют суммарное молекулярное уравнение реакции:



Пример 1. *Среда кислая*



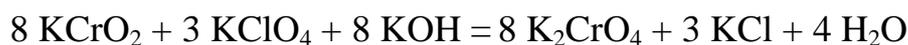
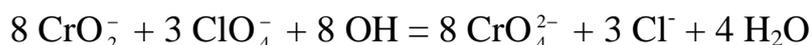
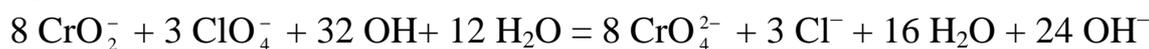
*Red Ox*



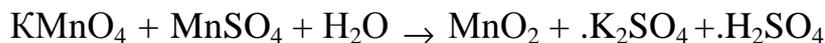
Пример 2. *Среда щелочная*



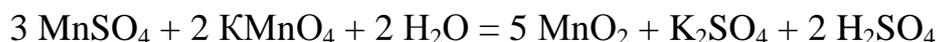
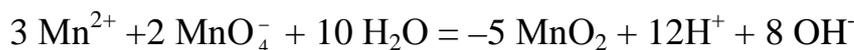
*Red Ox*



Пример 3. *Среда нейтральная*

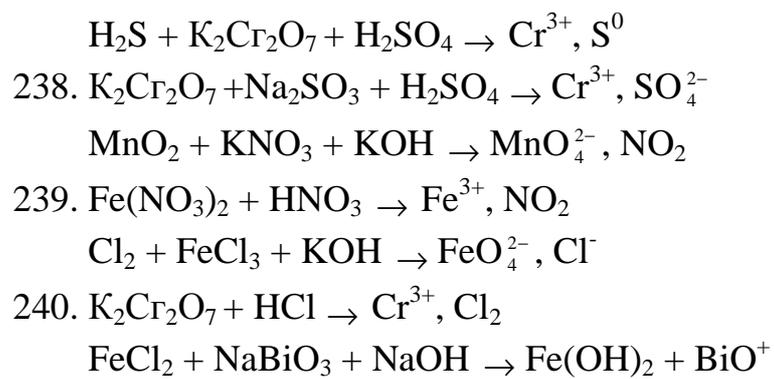


*Red Ox*



### Задания к разделу «Окислительно-восстановительные реакции»

221.  $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}, \text{I}_2$   
 $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{I}_2$
222.  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SeO}_4^{2-}, \text{Br}_2$   
 $\text{FeSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Br}^-$
223.  $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Br}^-$   
 $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
224.  $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2$   
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$
225.  $\text{KClO}_3 + \text{KCrO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$   
 $\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2$
226.  $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2, \text{NO}_2$   
 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
227.  $\text{KCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$   
 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3, \text{Cl}^-$
228.  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{SO}_4^{2-}$   
 $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi} + \text{SnO}_3^{2-}$
229.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$   
 $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IO}_3^-, \text{Cl}^-$
230.  $\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$   
 $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{Cr}^{3+}$
231.  $\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2, \text{NO}$   
 $\text{KMnO}_4 + \text{KI} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{IO}_3^-$
232.  $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$   
 $\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cl}^-$
233.  $\text{KNO}_3 + \text{Zn} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{ZnO}_2^{2-}$   
 $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{SO}_4^{2-}$
234.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}, \text{I}^-$   
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{MnO}_4^-, \text{Bi}^{3+}$
235.  $\text{KI} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{I}_2, \text{NO}$   
 $\text{KMnO}_4 + \text{V}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2, \text{VO}^{2+}$
236.  $\text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{N}_2\text{O}$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
237.  $\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$



## 11. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**Гальваническими элементами** называют устройства, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций преобразуется непосредственно в электрическую.

Методика рассмотрения работы гальванических элементов:

1. Составляют схему гальванического элемента:



2. По уравнению Нернста находят потенциалы электродов.

3. Указывают движение электронов во внешней цепи: от электрода с меньшим потенциалом к электроду с более высоким потенциалом.

4. Записывают уравнения электродных процессов, определяют характер этих процессов.

5. Составляют суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

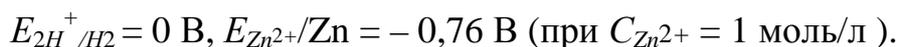
6. Рассчитывают величину ЭДС гальванического элемента как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов.

**Пример 1.** Гальванический элемент с водородным электродом

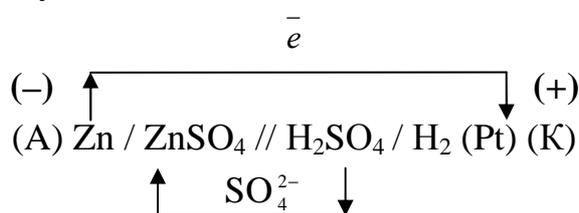
1. Схема гальванического элемента:



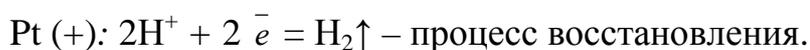
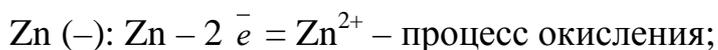
2. Электродные потенциалы:



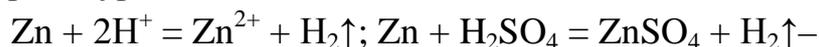
3. Направление движения электронов во внутренней цепи – от цинкового электрода к водородному, так как потенциал цинкового электрода меньше.



4. Уравнения электродных процессов:



5. Суммарные уравнения:

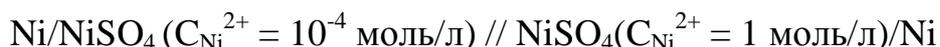


6. Расчёт величины ЭДС:

$$\text{ЭДС} = E^0_{ox} - E^0_{Red} = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ В.}$$

**Пример 2.** Концентрационный гальванический элемент. Оба электрода из одного металла, но растворы солей, в которые погружены электроды, разной концентрации.

1. Схема гальванического элемента:



$$E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В.}$$

2. Вычисление электродных потенциалов по уравнению Нернста:

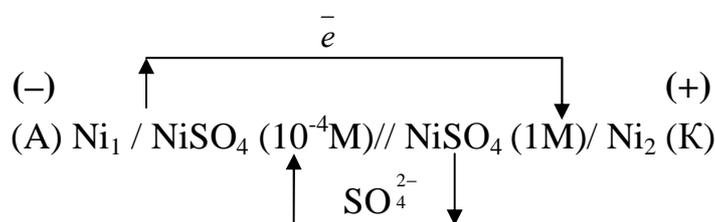
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где  $E^0$  – стандартный электродный потенциал;  $n$  – число электронов, принимающих участие в процессе;  $C$  – концентрация (при точных вычислениях – активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л;  $E^0$  для никеля равна  $-0,25 \text{ В}$ . Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

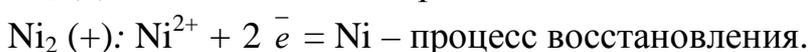
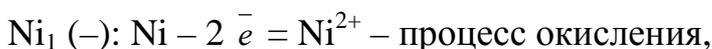
$$E^1_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,309 \text{ В.}$$

$$E^2_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В.}$$

3. Направление движения электронов по внешней цепи от  $\text{Ni}_1$  электрода к  $\text{Ni}_2$ , так как  $E^2_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} > E^1_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ .



4. Уравнения электродных полуреакций:



5. Расчёт величины ЭДС:

$$\text{ЭДС} = E^2_{Ni^{2+}/Ni} - E^1_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 - (-0,309) = 0,059 \text{ В.}$$

**Пример 3.** Гальванический элемент на основе окислительно-восстановительной реакции с инертным (С) электродом:



*Ox*            *Red*

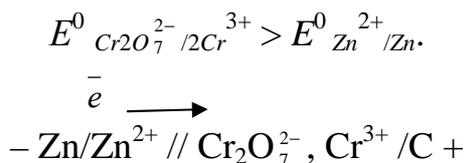
1. Схема гальванического элемента:



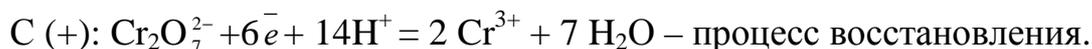
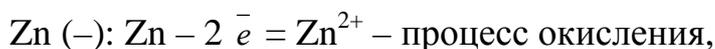
2. Используем значения стандартных электродных потенциалов, так как концентрации ионов в растворе равны 1 моль/л:

$$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В}; E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,36 \text{ В.}$$

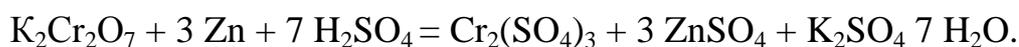
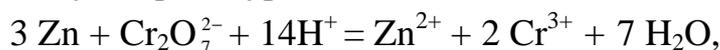
3. Направление движения электронов – от цинкового электрода к угольному, так как:



4. Уравнения электродных процессов:



5. Суммарные уравнения:



6. Расчёт величины ЭДС.

$$\text{ЭДС} = E^0_{Ox} - E^0_{Red} = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В.}$$

### Задания к разделу «Гальванические элементы»

Укажите направление движения электронов в гальваническом элементе, используя значения электродных потенциалов. Напишите уравнения анодного и катодного процессов, суммарное ионное и молекулярное уравнения реакции. Рассчитайте ЭДС; если концентрация раствора не указана, используйте значение стандартного потенциала (см. приложение, табл. 3).

241. Ag | AgNO<sub>3</sub>, 0,001 M || Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> | Zn
242. Co | CoSO<sub>4</sub>, 0,1M || CuSO<sub>4</sub>, 0,01M | Cu
243. Zn | ZnSO<sub>4</sub>, 0,01M || FeSO<sub>4</sub>, 0,1M | Fe
244. Cu | CuSO<sub>4</sub> || Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, 0,1M | (C)
245. Fe | FeSO<sub>4</sub> || FeSO<sub>4</sub>, 0,1M | Fe
246. Co | CoSO<sub>4</sub>, 0,01 M || CoSO<sub>4</sub>, | Co
247. Mg | MgSO<sub>4</sub> || AgNO<sub>3</sub>, 0,001 M | Ag
248. Ag | AgNO<sub>3</sub>, 0,01M || H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | H<sub>2</sub> (Pt)
249. Pb | Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> || Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0,1M | Cd
250. Al | Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,005M || NiSO<sub>4</sub>, 0,01M | Ni
251. Sn | SnSO<sub>4</sub>, 0,01M || SnSO<sub>4</sub> | Sn
252. (Pt) H<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> || ZnSO<sub>4</sub>, 0,01M | Zn
253. Ag | AgNO<sub>3</sub> || Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,05M | Cr
254. Cu | CuSO<sub>4</sub>, 0,1M || Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,5M | Al
255. Ni | NiSO<sub>4</sub>, 0,1M || H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | H<sub>2</sub>(Pt)
256. (Pt) H<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> || Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,5M | Al
257. Ni | NiSO<sub>4</sub> || NiSO<sub>4</sub>, 0,001M | Ni
258. Ag | AgNO<sub>3</sub>, 0,1M || AgNO<sub>3</sub>, 0,0001M | Ag
259. Sn | SnSO<sub>4</sub> || Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,05M | Cr
260. Co | CoSO<sub>4</sub> || ZnSO<sub>4</sub>, 0,01 M | Zn

## 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

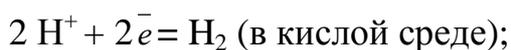
Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под действием окружающей среды.

Коррозии обычно подвергаются технические металлы, содержащие примеси других металлов и неметаллических веществ. По механизму процесса различают химическую, электрохимическую и биохимическую коррозию.

Механизм электрохимической коррозии в таких металлах аналогичен механизму процессов, протекающих в короткозамкнутых гальванических элементах, в которых на участках с более отрицательным потенциалом идёт процесс окисления (разрушение металлов), а на участках с более положительным потенциалом процесс восстановления окислителя (коррозионной среды).

Наиболее часто встречаются окислители (деполяризаторы):

- ионы водорода (коррозия с водородной деполяризацией). Уравнение восстановительного процесса:



- молекулы кислорода, растворённые в различных средах. Уравнение восстановительного процесса:



### Алгоритм рассмотрения гальванопары при электрохимической коррозии

1. Составляют схему гальванопары:



2. Выписывают стандартные потенциалы металлов и окислителей коррозионной среды (см. приложение, таблица 3), определяют восстановитель (меньший потенциал), окислитель (большой потенциал).

3. Записывают уравнения процессов окисления и восстановления; составляют суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при гальванокоррозии.

4. Указывают направление движения электронов.

**Пример 1.** Гальванопара алюминий – железо в воде (среда нейтральная).

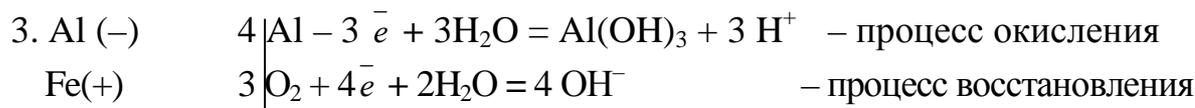
В воде растворён кислород.

1. Схема гальванопары:  $\text{Al} / \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 / \text{Fe}$ .

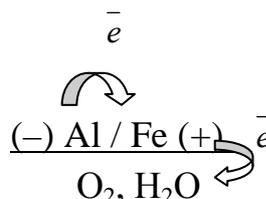
2. Потенциалы:  $E^0_{\text{Al(OH)}_3 / \text{Al}} = -1,88 \text{ В}$ ;

$$E^0_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,46 \text{ В}; E^0_{O_2/4OH^-} = +0,814 \text{ В}.$$

Восстановитель – алюминий, окислитель – кислород.



4. Направление движения электронов от участка с меньшим потенциалом к участку с большим потенциалом:



**Пример 2.** Определить процессы, протекающие при коррозии луженого железа (среда – влажный воздух, содержащий кислород, пары воды и ионы  $\text{H}^+$ ), если нарушена целостность покрытия.

1. Схема гальванопары:  $\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+ / \text{Sn}$ .

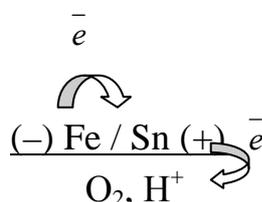
2. Потенциалы  $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ В}; E^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,46 \text{ В}; E^0_{O_2/H_2O} = +1,228 \text{ В}$ .

Восстановитель – железо, окислитель – кислород.



При нарушении целостности покрытия будет разрушаться Fe.

4. Электроны движутся от участка с меньшим потенциалом к участку с большим потенциалом:

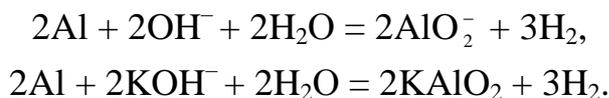
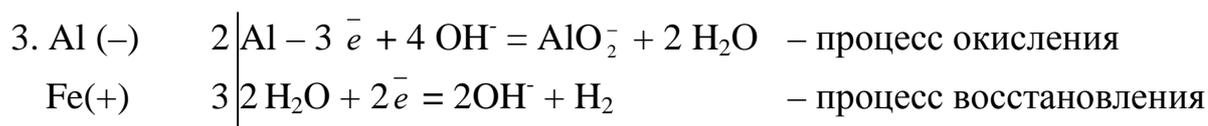


**Пример 3.** Рассмотреть коррозию детали из железа и алюминия в щелочной среде (KOH), если растворённый кислород отсутствует.

1. Схема гальванопары:  $\text{Al/KOH/Fe}$ .

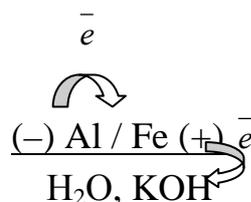
2. Потенциалы:  $E^0_{AlO_2^-/Al} = -2,36 \text{ В}; E^0_{Fe(OH)_2/Fe} = -0,874 \text{ В}; E^0_{2H_2O/H_2} = -0,827 \text{ В}$ .

Восстановитель – алюминий, окислитель – вода.



Разрушается алюминий.

4. Направление перемещения электронов и системе:



### Задания к разделу «Электрохимическая коррозия металлов»

Рассмотрите коррозию гальванопары, укажите анод и катод соответствующей гальванопары, рассчитайте ЭДС, напишите уравнения анодного и катодного процессов, молекулярное уравнение реакции коррозии, укажите направление перемещения электронов в системе.

Коррозионная среда		
H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	NaOH + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup>
261. Fe/Zn	268. Fe / Cu	275. Pb / Zn
262. Fe/Ni	269. Cd / Cr	276. Al / Ni
263. Pb / Fe	270. Zn/Sn	277. Sn / Cu
264. Cu / Zn	271. Fe/Al	278. Co / Al
265. Zn / Al	272. Pb/Cr	279. Fe / Mg
266. Co / Mg	273. Cr/Zn	280. Pb/Al
267. Zn / Sn	274. Mg/Cd	

### 13. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ

**Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и электролита.**

Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**, он заряжен отрицательно. Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**, он заряжен положительно.

При электролизе водных растворов протекают процессы, связанные с электролизом воды, т. е. растворителя.

#### Катодные процессы

На катоде возможно восстановление:

- катионов металла  $Me^{n+} + n\bar{e} = Me$ ;

- катиона водорода (свободного или в составе молекул воды):

$2H^+ + 2\bar{e} = H_2\uparrow$  (в кислой среде);

$2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$  (в нейтральной и щелочной средах).

Для выбора приоритетного процесса следует сравнить стандартные электродные потенциалы металла и водорода. Потенциал восстановления катионов водорода необходимо использовать с учётом перенапряжения,  $E^0_{2H_2O/H_2} \approx -1$  В. Все металлы по своему поведению при электролизе водных растворов можно разделить на 3 группы:

1. Активные металлы (Li-Al) из-за низкой окислительной способности их ионов на катоде не осаждаются, вместо них идёт восстановление ионов водорода.

Происходит восстановление воды одновременным выделением водорода.

3. Неактивные металлы (стоящие в ряду напряжений после водорода) из-за высокой окислительной способности их ионов осаждаются на катоде без выделения водорода.

#### Анодные процессы

На аноде возможны процессы окисления:

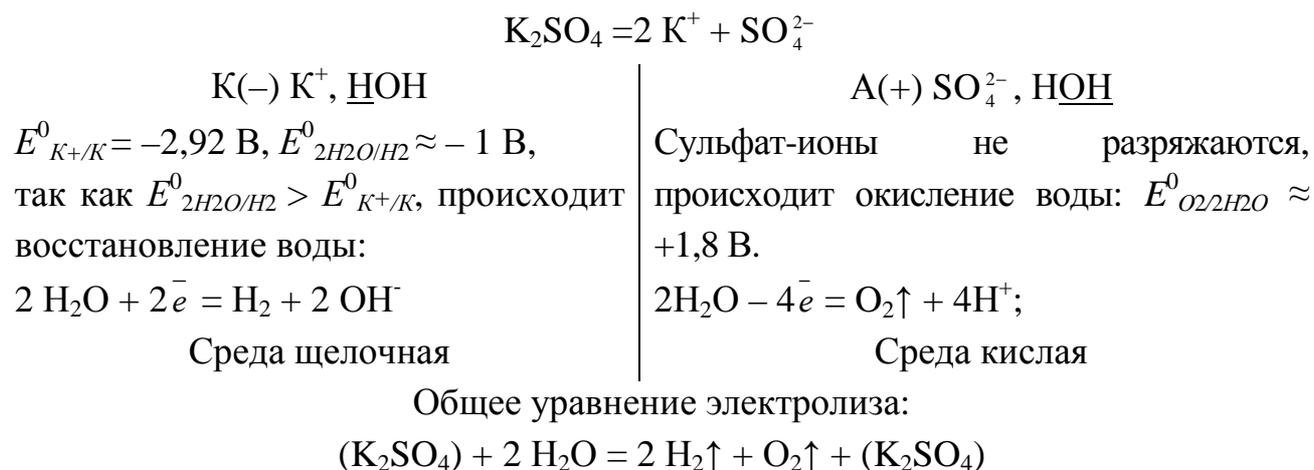
- материал анода:  $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$ ;

- молекул воды:  $2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$ ;

- анионов солей:  $2Cl - 2\bar{e} = Cl_2$ ;  $NO_2^- - 2\bar{e} + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+$ .

Анионы кислородсодержащих кислот, имеющие в своём составе атом элемента в высшей степени окисления ( $SO_4^{2-}$ ;  $NO_3^-$  и др.), при электролизе водных растворов на аноде не разряжаются. С учётом перенапряжения величину потенциала выделения кислорода нужно считать равной 1,8 В.

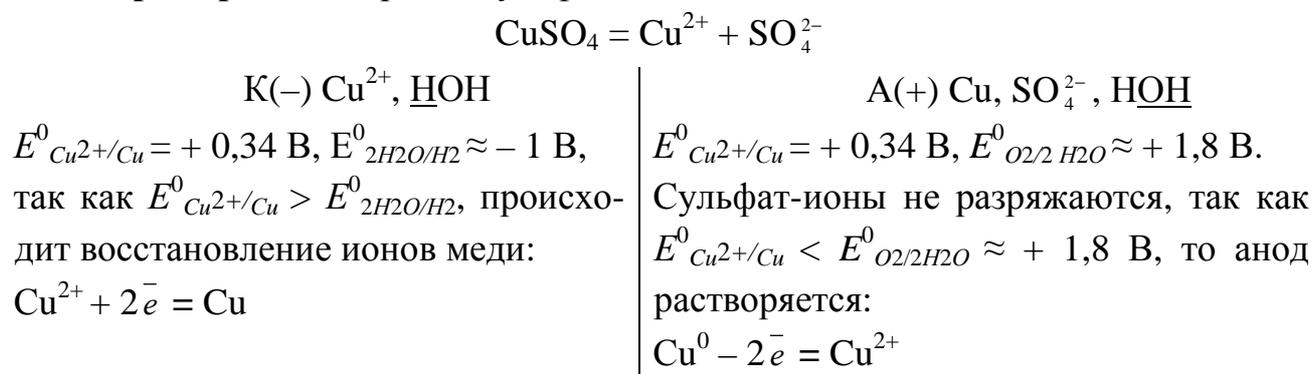
**Пример 1.** Электролиз водного раствора сульфата калия с инертными электродами.



**Пример 2.** Электролиз водного раствора хлорида олова с инертными электродами:



**Пример 3.** Электролиз сульфата меди с медным анодом:



Количественные соотношения при электролизе определяют в соответствии с законами, открытыми М. Фарадеем в 1834 г.

Обобщённый закон Фарадея связывает количество вещества, образовавшегося при электролизе, со временем электролиза и силой тока:

$$m = M \frac{I \cdot t}{n \cdot F},$$

где  $m$  – масса образовавшегося вещества, г;  
 $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  
 $n$  – количество электронов, участвующих в электродном процессе;  
 $I$  – сила тока, А;  
 $t$  – время электролиза, с;  
 $F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл / моль).

Для газообразных веществ, выделяющихся при электролизе, формулу используют в виде:

$$V = V^0 \frac{I \cdot t}{n \cdot F},$$

где  $V$  – объём газа, выделяющегося на электроде;  
 $V^0$  – объём 1 моль газообразного вещества при нормальных условиях (22,4 л/моль).

**Пример 4.** Рассчитать массу олова и объём хлора при нормальных условиях, выделившихся при электролизе раствора хлорида олова с инертными электродами в течение 1 часа при силе тока 4 А.

*Решение:*

$$m_{Sn} = 118,7 \frac{4 \cdot 1 \cdot 60 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 8,86 \text{ г}; \quad V_{Cl_2} = 22,4 \frac{4 \cdot 1 \cdot 60 \cdot 60}{2 \cdot 96500} = 1,67 \text{ л.}$$

### Задания к разделу «Электролиз»

Рассмотрите катодные и анодные процессы при электролизе водных растворов вещества инертными электродами. Рассчитайте массу или (и) объём (при нормальных условиях для газов) продуктов, выделяющихся на электродах при пропускании через раствор в течение 1 часа тока силой 1 А:

№ задания	Раствор	№ задания	Раствор	№ задания	Раствор
281	LiBr	288	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	295	NaOH
282	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	289	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	296	ZnSO <sub>4</sub>
283	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	297	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
284	CuCl <sub>2</sub>	291	KMnO <sub>4</sub>	298	Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
285	FeBr <sub>3</sub>	292	ZnCl <sub>2</sub>	299	MgCl <sub>2</sub>
286	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	293	NiSO <sub>4</sub>	300	CoBr <sub>2</sub>
287	CoCl <sub>2</sub>	294	BeSO <sub>4</sub>		

## 14. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексообразование происходит во всех случаях, когда из менее сложных систем образуются системы более сложные.

В структуре комплексного соединения различают координационную (внутреннюю) сферу, состоящую из центральной частицы – комплексообразователя (ион или атом) – и окружающих её лигандов (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют внешнюю сферу комплексного соединения. Число лигандов вокруг комплексообразователя называется его координационным числом. Внутренняя сфера (комплекс) может быть анионом, катионом и не иметь заряда. Например, в комплексном соединении  $K_3[Fe(CN)_6]$  внешняя сфера –  $3K^+$ , внутренняя сфера  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , где  $Fe^{3+}$  – комплексообразователь, а  $6CN^-$  – лиганды, причём 6 – координационное число. Таким образом, комплексное соединение (как правило) в узлах кристаллической решётки содержит комплекс, способный к самостоятельному существованию и в растворе.

Таблица 20 – Состав комплексных соединений

Состав					
внутренняя сфера		(комплексный ион)		внешняя сфера	к. ч. центрального атома (иона)
комплексные соединения	названия комплексных соединений	центральный атом	лиганды		
$NH_4Cl$	хлорид аммония	$H^+$	$NH_3$	$Cl^-$	1
$Na[Al(OH)_4]$	тетрагидроксоалюминат натрия	$Al^{3+}$	$4OH^-$	$Na^+$	4
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	сульфат тетраамминмеди (II)	$Cu^{2+}$	$4NH_3$	$SO_4^{2-}$	4
$K_3[Fe(CN)_6]$	гексацианоферрат (III) калия	$Fe^{3+}$	$6CN^-$	$3K^+$	6
$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	гексацианоферрат (III) железа (II)	$Fe^{3+}$	$6CN^-$	$3Fe^{2+}$	6

**Пример.** Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а)  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; б)  $Na[Ag(NO_2)_2]$ ; в)  $K_2[MoF_8]$ ; г)  $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$ .

*Решение.* Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю. Заряды нейтральных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Отсюда:

	Заряд иона	К. ч.	Степень окисления
а)	-4	6	+2
б)	-1	2	+1
в)	-2	8	+6
г)	+2	6	+3

### Задания к разделу «Комплексные соединения»

301. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ . Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

302. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины:  $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

303. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта:  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

304. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число сурьмы в соединениях  $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$ ,  $\text{K}[\text{SbCl}_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$ . Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

305. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра:  $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ ,  $\text{AgNO}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ . Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

306. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[TiCl_8]$ ,  $K_2[HgI_4]$ . Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

307. Из сочетания частиц  $Co^{3+}$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$  и  $K^+$  можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых  $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ . Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

308. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов:  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$ ,  $[HgBr_4]$ ,  $[Fe(CN)_6]$ , если комплексообразователями являются  $Cr^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы,

309. Определите, чему равен заряд комплексных ионов  $[Cr(NH_3)_5NO_3]$ ;  $[Pd(NH_3)Cl_3]$ ,  $[Ni(CN)_4]$ , если комплексообразователями являются  $Cr^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

310. Из сочетания частиц  $Cr^{3+}$ ,  $H_2O$ ,  $Cl^-$  и  $K^+$  можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ . Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

311. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта:  $3NaNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$ ,  $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$ ,  $2KNO_2 \cdot NH_3 \cdot Co(NO_2)_3$ . Координационное число кобальта (+3) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

312. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ . Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

313. Константы нестойкости комплексных ионов  $[Co(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $CN^-$  больше? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

314. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Ag(SO_3)_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ,  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $Ag^+$ .

315. При прибавлении раствора KCN к раствору  $[Zn(NH_3)_4]SO_4$  образуется растворимое комплексное соединение  $K_2[Zn(CN)_4]$ . Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестойкости какого иона,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  или  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ , больше? Почему?

316. Напишите уравнения диссоциации солей  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $NH_4Fe(SO_4)_2$  в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щёлочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (III)? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Какие комплексные соединения называются двойными солями?

317. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (II), координационное число которой равно четырём:  $PtCl_2 \cdot 3NH_3$ ,  $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot KCl$ ,  $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ . Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

318. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Дайте этому объяснение и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

319. Какие комплексные соединения называются двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей  $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из них прилить раствор щёлочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции.

320. Константы нестойкости комплексных ионов  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  соответственно равны  $6,2 \cdot 10^{-36}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-37}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-44}$ . Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

## 15. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ

Жёсткость воды выражается суммой миллиэквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1 л воды (мэкв/л). Один миллиэквивалент жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Пример 1.** Вычислите жёсткость воды, зная, что в 500 л её содержится 202,5 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

*Решение.* В 1 л воды содержится  $202,5 : 500 = 0,405$  г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , что составляет  $0,405 : 81 = 0,005$  эквивалентных масс или 5 мэкв/л [81 г/моль – эквивалентная масса  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ]. Следовательно, жёсткость воды 5 мэкв.

**Пример 2.** Сколько граммов  $\text{CaSO}_4$  содержится в 1 м<sup>3</sup> воды, если жёсткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 мэкв?

*Решение.* Молярная масса  $\text{CaSO}_4$  136,14 г/моль; эквивалентная масса равна  $136,14 : 2 = 68,07$  г/моль. В 1 м<sup>3</sup> воды жёсткостью 4 мэкв содержится  $4 \cdot 1000 = 4000$  мэкв, или  $4000 \cdot 68,07 = 272\,280$  мг = 272,280 г  $\text{CaSO}_4$ .

**Пример 3.** Какую массу соды надо добавить к 500 л воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 5 мэкв?

*Решение.* В 500 л воды содержится  $500 \cdot 5 = 2500$  мэкв солей, обуславливающих жёсткость воды. Для устранения жёсткости следует прибавить  $2500 \cdot 53 = 132\,500$  мг = 132,5 г соды (53 г/моль – эквивалентная масса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

**Пример 4.** Вычислите карбонатную жёсткость воды, зная, что на титрование 100 см<sup>3</sup> этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 см<sup>3</sup> 0,08 н раствора  $\text{HCl}$ .

*Решение.* Вычисляем нормальность раствора гидрокарбоната кальция. Обозначив число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора, т. е. нормальность, через  $x$ , составляем пропорцию:

$$\frac{6,25}{100} = \frac{x}{0,08}, \quad x = 0,005 \text{ н.}$$

Таким образом, в 1 л исследуемой воды содержится  $0,005 \cdot 1000 = 5$  мэкв гидрокарбоната кальция или 5 мэкв  $\text{Ca}^{2+}$  ионов. Карбонатная жёсткость воды 5 мэкв. Приведённые примеры решают, применяя формулу:

$$Ж = m/\mathcal{E}V,$$

где  $m$  – масса вещества, обуславливающего жёсткость воды или применяемого для устранения жёсткости воды, мг;  $\mathcal{E}$  – эквивалентная масса этого вещества;  $V$  – объём воды, л.

*Решение примера 1.*  $Ж = m/\mathcal{E}V = 202\,500/81 \cdot 500 = 5$  мэкв. 81 – эквивалентная масса  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , равная половине его молярной массы.

*Решение примера 2.* Из формулы  $J = m/\Delta V$ ,  $m = 4 \cdot 68,07 \cdot 1000 = 272\,280$  мг = 272,280 г CaSO<sub>4</sub>.

321. Какую массу Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5 мэкв?

322. Какие соли обуславливают жёсткость природной воды? Какую жёсткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жёсткость? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чему равна жёсткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбоната магния?

323. Вычислите карбонатную жёсткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см<sup>3</sup> воды, требуется 15 см<sup>3</sup> 0,08 н раствора HCl.

324. В 1 л воды содержится ионов магния 36,47 мг и ионов кальция 50,1 мг. Чему равна жёсткость этой воды?

325. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жёсткость, равную 3 мэкв.

326. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жёсткость 7 мэкв. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

327. Вычислите жёсткость воды, зная, что в 600 л её содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 сульфата калия.

328. В 220 л воды содержится 11 г сульфата магния. Чему равна жёсткость этой воды?

329. Жёсткость воды, в которой растворён только гидрокарбонат кальция, равна 4 мэкв. Какой объём 0,1 н раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см<sup>3</sup> этой воды?

330. В 1 м<sup>3</sup> воды содержится 140 г сульфата магния. Вычислите жёсткость этой воды.

331. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жёсткость 3,5 мэкв. Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 200 л этой воды?

332. К 1 м<sup>3</sup> жёсткой воды прибавили 132,5 г карбоната натрия. Насколько понизилась жёсткость?

333. Чему равна жёсткость воды, если для её устранения к 50 л воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?

334. Какая масса CaSO<sub>4</sub> содержится в 200 л воды, если жёсткость, обуславливаемая этой солью, равна 8 мэкв?

335. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жёсткость 9 мэкв. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 л воды?

336. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать её мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций. Какую массу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  надо прибавить к 2,5 л воды, чтобы устранить её жёсткость, равную 4,43 мэкв/л?

337. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м<sup>3</sup> воды, чтобы устранить жёсткость, равную 4 мэкв?

338. К 100 л жёсткой воды прибавили 12,95 г гидроксида кальция. На сколько понизилась карбонатная жёсткость?

339. Чему равна карбонатная жёсткость воды, если в 1 л её содержится 0,292 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция?

340. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить её карбонатную жёсткость, равную 5,5 мэкв?

## 16. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

341. Напишите структурную формулу простейшей непредельной одноосновной карбоновой кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

342. Как из карбида кальция и воды получить винилацетат, применив реакцию Кучерова? Напишите уравнения реакций. Составьте схему полимеризации винилацетата.

343. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

344. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

345. Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

346. Напишите уравнения реакций получения ацетилена, превращения ацетилена и ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

347. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии её с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

348. Какие углеводороды называют диеновыми? Приведите пример. Какой общей формулой выражают состав диеновых углеводородов? Составьте схему полимеризации одного из диеновых углеводородов.

349. Какие соединения называют олефинами? Приведите их общую формулу и схему полимеризации одного из них.

350. Какой общей формулой выражают состав этиленовых углеводородов? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга эти реакции?

351. Каковы различия в свойствах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

352. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему поликонденсации амиокапроновой кислоты. Как называют образующийся при этом полимер?

353. Какие соединения называют альдегидами? Укажите их важнейшие свойства. Что такое формалин? Составьте схему получения мочевиноформальдегидной смолы.

354. Как называют углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

355. Какие соединения называют элементоорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров. Как влияет на свойства кремнийорганических полимеров увеличение числа органических радикалов, связанных с атомами кремния?

356. Какие соединения называют диолефинами? Составьте схему полимеризации одного из диолефинов. Укажите три состояния линейных полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

357. Напишите уравнение реакции дегидратации пропилового спирта. Составьте схему полимеризации полученного углеводорода.

358. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется более высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами?

359. Как получают в промышленности стирол? Приведите схему его полимеризации. Изобразите при помощи схем линейную, трёхмерную структуры полимеров.

360. Какие полимеры называются термопластичными, термореактивными? Приведите примеры.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1 – Стандартные энтальпия и энтропия образования**

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль · К	Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , Дж/моль · К
CO <sub>2(г)</sub>	-393,5	213,7	PCl <sub>5(г)</sub>	-287,02	311,71
CO <sub>(г)</sub>	110,5	197,5	Fe <sub>(к)</sub>	0	27,15
CH <sub>4(г)</sub>	-74,85	186,27	FeO <sub>(к)</sub>	-264,85	60,75
C <sub>(к)</sub>	0	5,74	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-822,16	87,45
NO <sub>(г)</sub>	91,26	210,64	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2(г)</sub>	-363,17	311,29
NO <sub>2(г)</sub>	34,19	240,06	SO <sub>2(г)</sub>	-296,90	248,07
N <sub>2(г)</sub>	0	191,50	H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-20,60	205,70
N <sub>2</sub> O <sub>4(г)</sub>	11,11	304,35	S <sub>(к)</sub>	0	31,92
H <sub>2(г)</sub>	0	130,52	H <sub>2</sub> SO <sub>4(ж)</sub>	-813,99	156,90
NH <sub>3(г)</sub>	-45,94	192,66	CaO <sub>(к)</sub>	-635,09	38,07
HNO <sub>3(ж)</sub>	-173,00	156,16	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2(к)</sub>	-938,76	193,30
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,81	188,72	O <sub>2(г)</sub>	0	205,04
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,83	69,95	Al <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-1675,69	50,92
Cl <sub>2(г)</sub>	0	222,98	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3(к)</sub>	-3441,80	239,20
PCl <sub>5(г)</sub>	-374,89	364,47			

**Таблица 2 – Значения криоскопических и эбуллиоскопических постоянных некоторых растворителей**

Растворитель	<i>K</i>	<i>E</i>
Вода	1,86	0,52
Бензол	5,1	2,57
Этиловый спирт	–	1,16
Диэтиловый эфир	1,73	2,02

**Таблица 3 – Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы металлов**

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925	$\text{In}^{3+} + 3\bar{e} = \text{In}$	-0,340
$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925	$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Ti}$	-0,330
$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,280
$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,890	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363	<b><math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2</math></b>	<b>+0,000</b>
$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847	$\text{Sn}^{2+} + 4\bar{e} = \text{Sn}$	+0,020
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}$	-1,668	$\text{Rh}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Rh}$	+0,760
$\text{V}^{2+} + 2\bar{e} = \text{V}$	-1,186	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,190
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498

*Учебное издание*

Яшкильдина Светлана Петровна

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

Учебно-методическое пособие

Редактор и технический редактор Т. К. Шпилёва

План 2013 г., позиция 139. Подписано в печать 31.03.2014.

Компьютерный набор. Гарнитура Times New Roman.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 5,9. Уч.-изд. л. 5,4. Тираж 120 экз. Заказ №283.

Ухтинский государственный технический университет.

169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Первомайская, д. 13.

Типография УГТУ.

169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Октябрьская, д. 13.