

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

Л.П. Поддубных

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано учебно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для обучающихся по направлениям подготовки 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение» и 35.03.04 «Агрономия»

Электронное издание

Красноярск 2019

ББК 24я73

П 44

Рецензенты:

В.Ф. Дурнев, канд. хим. наук, генеральный директор

ООО «МедПроект»

И.В. Дубова, канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментального естественнонаучного образования Института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

П 44 **Поддубных, Л.П.**

Общая химия [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2019. – 178 с.

Издание включает основные теоретические вопросы общей, неорганической и органической химии, лабораторные работы, примеры решения задач, варианты контрольных заданий, вопросы для самопроверки, список литературы, справочные материалы, необходимые при решении задач и выполнении лабораторных работ.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение» и 35.03.04 «Агрономия».

ББК 24я73

© Поддубных Л.П., 2019

© ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет», 2019

ВВЕДЕНИЕ

Химия – это наука о веществах и процессах их превращений, сопровождающихся изменением состава и структуры.

Предметом изучения химии являются химические элементы (атомы) и их соединения. К превращениям, изучаемым химией, относятся химические изменения, в результате которых возникают новые вещества, т.е. химические реакции. Химия включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснение.

Данное издание не заменяет рекомендуемые обязательные учебники по курсу, а лишь является необходимым дополнением к этим учебникам. Изданные в последние годы учебники по химии содержат много разнообразных сведений, обусловленных прежде всего спецификой химии, находящейся на стыке многих наук, ее самобытностью как области научного знания, связями с другими науками и огромной практической значимостью в жизни общества. Как всякая наука, химия изучает некоторую часть явлений окружающего мира, играет значительную роль в научно-техническом прогрессе. Нет ни одной отрасли, не связанной в той или иной мере с применением химии. Химия – это не просто наука, накапливающая и систематизирующая знания. Без эффективного использования результатов исследований в этой области невозможно функционирование ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства, систем охраны окружающей среды и здравоохранения, оборонного комплекса, космических исследований, а также развитие многих смежных научных областей.

Издание составлено в соответствии с программой курса «Общая химия». В пособии содержатся все разделы, соответствующие рабочей программе. Каждый из этих разделов включает краткое изложение основных теоретических вопросов, систематизирующих самостоятельно изученный студентом материал учебника и акцентирующих его внимание на узловые моменты рассматриваемого раздела и его положение в общей структуре дисциплины. После теоретической части приводятся лабораторные работы и примеры решения типовых задач. Для закрепления материала студентам предлагаются вопросы для самопроверки и контрольные задачи. В заключительном разделе приводятся вопросы к экзамену.

Цель рекомендуемого издания – способствовать приобретению студентами основных навыков по технике химического эксперимента

и исследовательской работе, стремлению студентов к самостоятельной деятельности, умению проводить наблюдения и делать логические выводы по результатам экспериментов и анализа, что будет необходимо в их практической деятельности.

Издание позволит сформировать у студентов понимание логической завершенности теоретического и практического циклов всего курса изучения химии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Курс «Общая химия» изучается студентами очной формы обучения Института агроэкологических технологий в первом семестре по направлению подготовки 35.03.04 и во втором и третьем семестрах по направлению подготовки 35.03.03.

Приступая к изучению курса, целесообразно вначале ознакомиться с программой. Далее необходимо перейти к изучению отдельных тем программы, руководствуясь данными методическими рекомендациями. Изучив теоретический материал, можно приступать к выполнению лабораторных работ. Перед выполнением лабораторной работы нужно внимательно ознакомиться с целью работы, необходимым оборудованием, приборами и реактивами, изучить ход выполнения работы. При оформлении лабораторной работы необходимо указать цель работы, подробно описать все операции, привести необходимые расчеты, представить графики и таблицы и сделать выводы.

После изучения каждой темы нужно ответить на вопросы для самопроверки и решить типовые задачи. Только после этого следует перейти к выполнению контрольной работы. Задания для самостоятельной работы расположены непосредственно после методических советов, вопросов для самопроверки по данной теме и примеров решения типовых задач. При оформлении работы необходимо полностью переписать условие задачи, привести ее решение и теоретическое обоснование полученного результата. Работа должна быть аккуратно оформлена. Для замечаний преподавателя оставляются поля. В конце работы следует указать используемую литературу, поставить свою подпись и дату выполнения работы.

**Варианты итоговых контрольных работ
по общей химии**

Вариант	Номер задания											
	1	21	41	61	81	101	121	141	161	181	210	226
1	1	21	41	61	81	101	121	141	161	181	210	226
2	2	22	42	62	82	102	122	142	162	182	245	227
3	3	23	43	63	83	103	123	143	163	183	246	228
4	4	24	44	64	84	104	124	144	164	184	197	229
5	5	25	45	65	85	105	125	145	165	185	198	230
6	6	26	46	66	86	106	126	146	166	186	199	231
7	7	27	47	67	87	107	127	147	167	187	200	232
8	8	28	48	68	88	108	128	148	168	188	196	233
9	9	29	49	69	89	109	129	149	169	189	199	234
10	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190	201	235
11	11	31	51	71	91	111	131	151	171	191	202	236
12	12	32	52	72	92	112	132	152	172	192	203	237
13	13	33	53	73	93	113	133	153	173	193	196	238
14	14	34	54	74	94	114	134	154	174	194	197	239
15	15	35	55	75	95	115	135	155	175	195	196	240
16	16	36	56	76	96	116	136	156	176	196	210	241
17	17	37	57	77	97	117	137	157	177	197	211	242
18	18	38	58	78	98	118	138	158	178	198	212	243
19	19	39	59	79	99	119	139	159	179	199	213	244
20	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	214	225
21	1	40	59	78	97	117	132	158	174	190	204	215
22	2	39	58	77	96	116	135	154	173	192	205	216
23	3	38	57	76	95	114	133	152	171	193	206	217
24	9	37	56	75	94	113	132	151	170	189	207	218
25	10	36	55	74	93	112	131	150	169	188	208	219
26	11	35	54	73	92	111	130	149	168	187	209	220
27	12	34	53	72	91	110	129	148	167	186	210	221
28	13	33	52	71	90	109	128	147	166	185	211	222
29	14	32	51	70	89	110	127	146	165	184	212	223
30	15	31	50	69	88	109	126	145	164	183	213	224

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Для работы в лаборатории студент получает набор посуды:

1. Пробирки для выполнения основных реакций.
2. Несколько центрифужных пробирок. Следует заметить, что объем раствора с осадком не должен превышать трети пробирки.
3. Стаканы и конические колбы. Применяются для получения и хранения твердых образцов и растворов, а также для проведения анализа.
4. Мерные колбы для приготовления растворов точной концентрации.
5. Фарфоровая чашка для выпаривания растворов.
6. Набор стеклянных палочек и шпателей.

В общем пользовании студентов находятся:

1. Емкость с дистиллированной водой.
2. Ящик с растворами реагентов.
3. Водяная баня для нагревания и упаривания растворов.
4. Электрическая плитка для нагревания и выпаривания растворов досуха.
5. Центрифуга для отделения осадка от растворов.
6. Растворы и сухие препараты для общего пользования, которые находятся на столе у лаборанта.
7. Весы.
8. Сушильный шкаф.
9. Спиртовка.

При работе в лаборатории студент должен соблюдать следующие правила:

1. Содержать свое рабочее место в чистоте и порядке. Посуду мыть содовым раствором с помощью ерша, затем промывать водопроводной и дистиллированной водой.
2. Быть внимательным при выполнении операций. Во избежание ошибок пробирки и склянки с реактивами нужно снабжать этикетками, указывающими их содержимое.
3. Отработанные растворы солей серебра и органические растворители собирать в специальные склянки.
4. Строго соблюдать правила техники безопасности при работе с концентрированными растворами кислот и щелочей. При попадании на кожу кислоты или щелочи пораженное место обмывают

большим количеством воды под краном. Остатки кислот, если необходимо, нейтрализуют раствором соды, а остатки щелочи – раствором уксусной кислоты.

5. Все реакции, сопровождающиеся выделением дыма или газов, проводить под тягой.

6. Нюхать вещества осторожно, не наклоняясь над сосудом, а легким движением ладони направлять струю воздуха от сосуда к себе.

7. Запрещается оставлять без присмотра работающие установки с включенными электроприборами.

8. Не допускается использование приборов с открытой спиралью.

9. Особую осторожность соблюдать при работе с центрифугой. Центрифугирование проводят в центрифужной пробирке, помещая ее в специальное гнездо. Для противовеса в другое гнездо помещают такую же пробирку с водой. Центрифугирование проводят в течение 1–2 минут, обязательно при закрытой крышке (крышку нельзя снимать до полной остановки гнезд).

10. Запрещается проводить в лаборатории работы, не связанные с выполнением порученных заданий.

11. Запрещается хранить и принимать пищу в помещении химической лаборатории.

12. При работе в химической лаборатории следует пользоваться халатами.

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Для получения допуска к выполнению лабораторной работы необходимо изучить ее содержание. Следует ознакомиться с относящимся к работе оборудованием, изучить материал, изложенный в методических указаниях, и получить разрешение преподавателя. По окончании работы необходимо убрать рабочее место, сдать лаборанту в чистоте и сохранности приборы и посуду.

Основным отчетным документом студента является лабораторный журнал, в который записываются все результаты работы студента в лаборатории. При оформлении лабораторной работы в журнал записываются: дата выполнения работы, название и цель работы, название и краткое описание опыта, наблюдения, уравнения химических реакций, необходимые расчеты и выводы.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Атомно-молекулярное учение заключается в следующем:

1. Все вещества состоят из молекул.
2. Молекулы состоят из атомов.
3. Частицы – молекулы и атомы – находятся в непрерывном движении. Между ними существуют силы притяжения и отталкивания.

Экспериментальным подтверждением атомно-молекулярного учения явились стехиометрические законы химии.

Стехиометрические законы рассматривают количественные соотношения между реагирующими веществами.

Основные понятия и законы, используемые в химии

Основопологающим законом всей химической науки является Периодический закон, открытый Д.И. Менделеевым в 1869 году. Согласно этому закону, атомы и ионы характеризуются рядом свойств, определяющих их химическое поведение и свойства их соединений.

Вид атомов с одинаковым зарядом ядра называют химическим элементом.

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атомы способны между собой взаимодействовать с образованием молекул.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента, называют *простыми* веществами.

Вещества, состоящие из атомов разных элементов, называют *сложными* (химическими соединениями).

Массы атомов чрезвычайно малы (10^{-26} – 10^{-27} кг), работать с такими величинами сложно, поэтому используют не абсолютные значения атомных масс, а относительные. За единицу относительных атомных масс Международный съезд химиков принял 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Относительной атомной массой элемента (A_r) называется масса его атома, выраженная в атомных единицах массы. Значения A_r приведены в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. *Относительная атомная масса* – величина,

равная отношению средней массы атома к 1/12 массы атома углерода ^{12}C . Таким образом, относительная атомная масса показывает, во сколько раз масса данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C

Относительная молекулярная масса (M_r) – величина, равная отношению средней массы молекулы вещества к 1/12 массы атома углерода ^{12}C . Численно равна сумме относительных атомных масс, входящих в состав молекулы: $M_r = \sum A_r$. Таким образом, относительная молекулярная масса показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше 1/12 части массы атома изотопа углерода ^{12}C .

На практике работать с атомами, молекулами и т.д. очень сложно, поэтому такие малые количества практически не используются. В химических расчетах часто используют количество вещества, пропорциональное числу содержащихся в веществе структурных единиц. При этом в каждом случае указывают эти структурные единицы (молекулы, атомы, ионы и т.д.). В Международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул или ионов), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода (^{12}C). Установлено, что в 12 г ^{12}C содержится $6 \cdot 10^{23}$ частиц (атомов). Таким образом, то количество любого вещества, которое содержит $6 \cdot 10^{23}$ частиц, и есть 1 моль этого вещества. Другими словами, число частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6 \cdot 10^{23}$. Эта величина называется постоянной Авогадро (N_a). $N_a = 6 \cdot 10^{23}$ 1/моль.

Молярная масса вещества (M) – масса одного моля вещества (г/моль) равна отношению массы вещества (m , г) к его количеству в молях (n): $M = m/n$. Молярная масса, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе. Например, $M_r(\text{H}_2\text{O})$ будет определяться как сумма атомных масс водорода и кислорода

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 A_r(\text{H}) + A_r(\text{O}) = 18 \text{ ат. ед. м.}$$

$$\text{Молярная масса } M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль.}$$

Эквивалент – условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в реакциях окисления-восстановления или присоединять, замещать или отдавать протон или другой однозарядный ион в реакциях ионного обмена.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{эКВ}}$) – число, показывающее, какая доля реальной единицы вещества реагирует (эквивалентна) с одним

ионом водорода в кислотно-основной реакции или одним электроном в окислительно-восстановительной. Эквивалент выражается в молях.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{ЭКВ}}$) – масса одного моля эквивалентов вещества, равная произведению фактора эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ}}$) на молярную массу (M), выражается в г/моль.

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} M \text{ (г/моль).}$$

Для вычисления молярных масс эквивалентов сложных веществ можно пользоваться следующими формулами:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = M / \text{число атомов элемента} \cdot \text{степень окисления};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислоты}) = M / \text{основность кислоты};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = M / \text{кислотность основания};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = M / \text{число атомов металла} \cdot \text{степень окисления}.$$

где M – молярная масса соединений.

Основность кислоты – количество ионов водорода (H^+) в молекуле кислоты, способных замещаться на металл.

Кислотность основания – количество гидроксид-ионов (OH^-) в молекуле основания, способных замещаться на кислотные остатки.

Химический эквивалент и его молярная масса не являются постоянными величинами, они зависят от степени окисления атома и от реакции, в которую вступает данное вещество.

Например, молярная масса эквивалента хлороводородной кислоты равна: $M_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 1 \cdot 36,5 = 36,5$ г/моль.

Фактор эквивалентности серной кислоты H_2SO_4 равен $1/2$, если замещаются 2 иона водорода (образуются сульфаты, например Na_2SO_4), и 1, если замещается 1 ион водорода (образуются гидросульфаты, например NaHSO_4). Молярная масса эквивалента серной кислоты равна соответственно 49 и 98 г/моль.

Молярная масса эквивалента гидроксида алюминия равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 78, \text{ если замещается 1 гидроксид-ион};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 1/2 \cdot 78, \text{ если замещаются 2 гидроксид-иона};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Al(OH)}_3) = 1/3 \cdot 78, \text{ если замещаются 3 гидроксид-иона}.$$

Молярные массы оксида натрия и сульфата кальция соответственно равны:

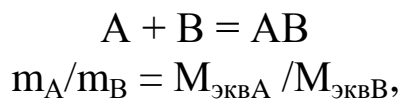
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{O}) = 62/2 \cdot 1 = 31 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{CaSO}_4) = 136/1 \cdot 2 = 68 \text{ г/моль}.$$

На основании понятий эквивалентов был сформулирован **закон эквивалентов**: при образовании соединений элементы вступают во взаимодействия в строго определенных – эквивалентных отношении

ях. Другими словами: вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Для реакции

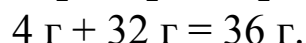
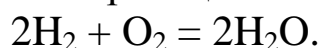


где m_A и m_B – массы веществ А и В;

$M_{\text{экв}A}$ и $M_{\text{экв}B}$ – молярные массы эквивалентов веществ А и В.

Закон сохранения массы веществ

Во второй половине XVIII в. М.В. Ломоносов открыл закон сохранения массы веществ, который в настоящее время формулируется так: *масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.* Суть закона: при химических реакциях атомы не исчезают и не возникают из ничего, их количество остается неизменным до и после реакции. Так как атомы имеют постоянную массу и их количество в результате не изменяется, то масса веществ до и после реакции остается постоянной.

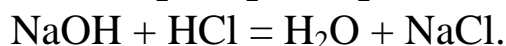
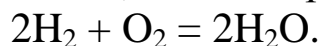


Благодаря открытию закона сохранения массы стало возможным решить вопрос о составе вещества.

Закон постоянства состава

Любое сложное вещество, независимо от способа его получения, всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Например, воду можно получить различными способами: синтезом из кислорода и водорода, из кристаллогидратов, реакцией взаимодействия кислоты и щелочи, но она всегда отвечает формуле H_2O и имеет количественный состав 11,19% водорода и 88,81% кислорода.



Более позднее развитие химии показало, что существуют соединения как постоянного (дальтонида), так и переменного (бертоллиды) состава. Состав дальтонидов выражают в виде простых формул с целочисленными стехиометрическими индексами, например H_2O , Na_2O , HCl , CH_4 . У бертоллидов состав выражается дробными стехиометрическими индексами. Так, оксид титана (II) TiO имеет состав от $\text{TiO}_{0,7}$ до $\text{TiO}_{1,3}$ в зависимости от условий синтеза.

Закон кратных отношений

Если два элемента образуют между собой несколько химических соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, в разных соединениях относятся между собой как небольшие целые числа.

Например, азот и кислород дают пять оксидов: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 . Массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу азота, относятся как целые числа 1:2:3:4:5.

Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Соотношение между массами O и N в оксидах	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Соотношение между массами O в оксидах	1	2	3	4	5

Выводы:

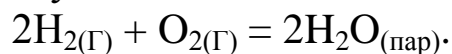
1. Состав веществ меняется скачкообразно, так как в соединения вступают целые атомы.

2. Количество всегда переходит в качество, т.е. при изменении соотношения атомов образуются соединения с новыми свойствами.

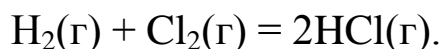
Закон простых объемных отношений

Объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.

Например, один объем кислорода реагирует с двумя объемами водорода, и при этом получается два объема водяного пара.



Для получения хлороводорода берут одинаковые объемы хлора и водорода. После реакции объем газа остается прежним, т.е. из одного объема хлора и одного объема водорода получается два объема хлороводорода.



Закон Авогадро

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Мы знаем, что при нормальных условиях число частиц в 1 моле любого газообразного вещества одно и то же и равно $6 \cdot 10^{23}$. Эта вели-

чина называется постоянной Авогадро (N_a). $N_a = 6 \cdot 10^{23}$ 1/моль. Следствие из закона Авогадро: один моль любого газа при нормальных условиях, т.е. при $T = 273,15$ К и $P = 101325$ Па, занимает один и тот же объем, равный 22,4 л. Этот объем называется молярным (мольным) объемом газа: $V = 22,4$ л/моль. Поскольку в одном моле любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, то в 22,4 л любого газа при нормальных условиях содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро N_A).

При помощи числа Авогадро можно вычислить массы атомов и молекул. Для этого нужно атомную или молярную массу разделить на число Авогадро.

Например:



Молярная масса $M = 119 + 35,5 \cdot 2 = 190$ г/моль.

Число молекул в 1 моле вещества $6 \cdot 10^{23}$.

Масса одной молекулы M/N_a :

$$190/6 \cdot 10^{23} = 3,16 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

Закон Бойля – Мариотта

Для заданного количества любого газа при постоянной температуре $PV = \text{const}$ или $P_1V_1 = P_2V_2$,

$$n = \text{const};$$

$$T = \text{const}.$$

При постоянной температуре объем заданного количества газа обратно пропорционален его давлению.

T – температура, К;

P – давление, Па (паскаль) (1 атм = 101325 Па, 760 мм рт. ст. = 1 атм);

V – объем, м³.

Закон Гей-Люссака

При постоянном давлении объем заданного количества газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

$$V_1/T_1 = V_2/T_2.$$

$$P = \text{const};$$

$$n = \text{const}.$$

T – температура, °К;

P – давление, Па;

V – объем, м³.

Закон Клапейрона (объединенный газовый закон)

Для одинакового количества вещества ($n = \text{const}$)

$$P_1 V_1 / T_1 = P_0 V_0 / T_0,$$

где $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$);

$$P_0 = 101325 \text{ Па};$$

$$V_0 = 22,414 \times 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Для 1 моля любого газа отношение $P_0 V_0 / T_0 = R$ одинаково и называется универсальной газовой постоянной:

$$R = 8,314 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Уравнение Менделеева – Клапейрона

Уравнение Менделеева-Клапейрона (уравнение состояния идеального газа) связывает массу (m , кг), температуру (T°), давление (P , Па) и объем (V , м^3) газа с его молярной массой (M , кг/моль)

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$.

Идеальный газ – это газ, между молекулами которого нет никакого взаимодействия.

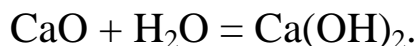
Зная стехиометрические законы химии, можно выполнять любые расчеты по уравнениям химических реакций. Например, зная массу любого объема газа при какой-то конкретной температуре и давлении, можно вычислить его молекулярную массу по уравнению Менделеева – Клапейрона

$$M = \frac{mRT}{PV}.$$

Классификация и номенклатура неорганических соединений

Оксиды – вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых – кислород в степени окисления « -2 ». По химическим свойствам их делят на индифферентные, или несолеобразующие (CO – оксид углерода(II), NO – оксид азота(II)), и солеобразующие, которые бывают основными, т.е. состоят из атомов металла и кислорода (MgO – оксид магния, K_2O – оксид калия), кислотными, состоящими из атомов неметалла и кислорода (CO_2 – оксид углерода(IV), SO_3 – оксид серы(VI)) и амфотерными, проявляющими свойства основных и ки-

слотных оксидов (ZnO – оксид цинка, Al_2O_3 – оксид алюминия). При взаимодействии с водой основные оксиды образуют основания:



При взаимодействии с водой кислотные оксиды образуют кислоты:



Основания – сложные вещества, состоящие из атомов металла и гидроксогрупп (OH^-).

По растворимости в воде основания делятся на две группы: нерастворимые ($Fe(OH)_3$ – гидроксид железа (III), $Cu(OH)_2$ – гидроксид меди (II) и др.) и растворимые в воде (KOH – гидроксид калия, $NaOH$ – гидроксид натрия, $Ca(OH)_2$ – гидроксид кальция, $Ba(OH)_2$ – гидроксид бария) или щелочи. Отдельно следует выделить амфотерные гидроксиды ($Zn(OH)_2$ – гидроксид цинка, $Al(OH)_3$ – гидроксид алюминия), которые проявляют и кислотные, и основные свойства, т.е. взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями.

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотных остатков (HCl – хлороводородная кислота, H_2SO_4 – серная кислота, H_2CO_3 – угольная кислота, H_3PO_4 – фосфорная кислота). Кислоты бывают бескислородные и кислородсодержащие (оксокислоты).

Название бескислородных кислот строится из названия элемента, окончания «о» и слов «водородная кислота»: HCl – хлороводородная кислота, H_2S – сероводородная кислота, HCN – циановодородная кислота

Название кислородсодержащих кислот остается традиционным. Если элемент в высшей или единственной степени окисления образует оксокислоту, то ее название состоит из корня русского названия элемента (или группы элементов) и суффикса – ная, овая, евая. Названия кислот, которые элемент образует не в высшей степени окисления, строятся аналогично, но используются суффиксы – ов, ист, новат, или новатист, в зависимости от возможной степени окисления элемента.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует кислоты, различающиеся по «содержанию воды», то названия кислот (а также их солей) начинаются с префикса орто-, мезо- или мета (H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HPO_3 – метафосфорная кислота).

Оксокислоты, содержащие два или более центральных атомов, носят групповое название поликислот и в их конкретное название вводят соответствующую числительную приставку. Например: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисерная кислота.

Соли – продукты замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металла или замещения гидроксид-иона в молекуле основания кислотными остатками.

Соли бывают:

1) средние – продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металла или полного замещения гидроксид-иона в молекуле основания кислотными остатками. Названия средних солей образуют из названия кислотного остатка и катиона: (FeSO_3 – сульфит железа (III), Na_2CO_3 – карбонат натрия, CuSO_4 – сульфат меди (II), NaCN – цианид натрия));

2) кислые – продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металла. Названия кислых солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей соли приставку гидро-: KHSO_3 – гидросульфит калия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия;

3) основные – продукты неполного замещения гидроксид-иона в молекуле основания кислотными остатками. Названия основных солей образуют, добавляя к наименованию аниона соответствующей средней соли приставку гидроксо-: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – гидроксокарбонат меди (II), $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – гидроксоацетат алюминия, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид железа (III).

Контрольные вопросы

1. Что такое химический элемент, атом, молекула, ион?
2. Что называется относительной атомной массой? Приведите примеры.
3. Что называется относительной молекулярной массой? Вычислить молекулярные массы кислорода, аммиака, серной кислоты.
4. Дайте определения понятиям моль и молярная масса. Рассчитайте молярную массу хлора, воды, гидроксида натрия, хлороводородной кислоты.
5. Дайте понятие химического эквивалента. Как определяется химический эквивалент оксида, кислоты, основания, соли? Приведите примеры.

6. Назовите основные классы неорганических соединений. Приведите примеры и дайте названия этим соединениям.
7. Назовите основные положения атомно-молекулярной теории.
8. Какие стехиометрические законы, используемые в химии, вы знаете?
9. Сформулируйте закон сохранения массы.
10. Сформулируйте закон постоянства состава.
11. Сформулируйте закон эквивалентов.
12. Сформулируйте закон Авогадро и следствие из него.
13. Сформулируйте закон простых объемных отношений.
14. Запишите математическое выражение закона Бойля – Мариотта. Объясните его физический смысл.
15. Запишите математическое выражение закона Клапейрона (объединенный газовый закон). Объясните его физический смысл.
16. Напишите уравнение Менделеева – Клапейрона и объясните его смысл. Какой газ называется идеальным?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Какой объем (н.у.) занимает $5 \cdot 10^{-3}$ кг углекислого газа?

Решение

Найдем молекулярную массу CO_2

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ г.}$$

Нам известен молярный объем газа, который равен $22,4 \text{ м}^3$.

Составим следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} 44 \text{ кг } \text{CO}_2 \text{ занимает объем } 22,4 \text{ м}^3, \\ 5 \cdot 10^{-3} \text{ кг } \text{CO}_2 \text{ занимает объем } X \text{ м}^3, \end{array}$$

откуда

$$X = (5 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4) / 44 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Таким образом, $5 \cdot 10^{-3}$ кг углекислого газа занимает объем, равный $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Пример 2. Определите массу одной молекулы газа, если масса 10^{-3} м^3 газа при н.у. равна $0,38 \cdot 10^{-3}$ кг.

Решение

Число молекул 1 кмоль любого вещества равно числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{26}$), поэтому для начала определим массу 1 кмоль газа:

10^{-3} м^3 газа имеют массу $0,38 \cdot 10^{-3}$ кг,

$22,4 \text{ м}^3$ газа имеют массу X кг,

$$X = 22,4 \cdot 0,38 \cdot 10^{-3} / 10^{-3} = 8,5 \text{ кг.}$$

Далее определяем массу молекулы газа

$$m = 8,5 / 6,02 \cdot 10^{26} = 1,4 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Пример 3. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если при соединении 7,2 г этого металла с хлором было получено 28,2 г соли.

Решение

Согласно закону эквивалентов, отношение массы металла и соли должно быть равно отношению молярных масс их эквивалентов. Обозначим молярную массу эквивалента металла через X , тогда

$$7,2 / 28,2 = X / (X + 35,45).$$

Решая уравнение, находим, что $X = 12,15$ г/моль.

Таким образом, молярная масса эквивалента металла $M_{\text{экв}} = 12,15$ г/моль.

Пример 4. Рассчитайте молярную массу газа, если $7 \cdot 10^{-3}$ кг его при 20°C и $0,253 \cdot 10^5$ Па занимают объем $22,18 \cdot 10^{-3}$ м³.

Решение

В данном случае вычислить молярную массу газа можно, используя уравнение Клапейрона – Менделеева

$$pV = nRT = (m/M)RT;$$

$$R = 8,3144 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$T = 273 + 20 = 293^\circ \text{ К};$$

$$M = mRT/pV = \\ = 7 \cdot 10^{-3} \cdot 8,3144 \cdot 10^3 \cdot 293 / (0,253 \cdot 10^5 \cdot 22,18 \cdot 10^{-3}) = 30,35 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса газа равна 30,35 г/моль.

Пример 5. Определить массовые доли $W(\%)$ водорода, азота и кислорода в азотной кислоте HNO_3 .

Решение

Молярная масса (M) азотной кислоты равна

$$M(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63 \text{ г/моль.}$$

Масса 1 моля атома водорода соответственно равна 1 г; масса 1 моля атома азота – 14 г; масса 3 молей атома кислорода – 48 г. Вычисляем массовые доли атомов водорода $W(\text{H})$, азота $W(\text{N})$ и кислорода $W(\text{O})$:

$$W(H) = \frac{1}{63} \cdot 100 = 1,59, \quad W(H) = 1,59\%;$$

$$W(N) = \frac{14}{63} \cdot 100 = 22,22, \quad W(N) = 22,22\%;$$

$$W(O) = \frac{48}{63} \cdot 100 = 76,19, \quad W(O) = 76,19\%.$$

Пример 6. В какой массе оксида кальция содержится 1,6 г кальция?

Решение

1. Находим молярную массу оксида кальция

$$M(\text{CaO}) = 40 + 16 = 56 \text{ г/моль.}$$

2. Вычисляем, в какой массе оксида кальция содержится 1,6 г кальция:

в 56 г CaO содержится 40 г Ca;

в X г CaO содержится 1,6 г Ca;

$$56 : X = 40 : 1,6;$$

$$X = 56 \cdot 1,6 / 40 = 2,24 \text{ г.}$$

1,6 г Ca содержится в 2,24 г CaO.

Задания для контрольной работы

1. Что такое атом? Дайте определение.
2. Что такое молекула? Дайте определение. Приведите примеры.
3. Что такое моль? Дайте определение.
4. Что называется эквивалентом? Приведите примеры.
5. Какие частицы называются ионами? Приведите примеры.
6. Какие вещества называются простыми? Приведите примеры.
7. Какие вещества называются сложными? Приведите примеры.
8. Дайте определение молярной массы вещества. Как она рассчитывается? Приведите примеры.
9. Дайте определение молярной массы эквивалента. Как она рассчитывается? Приведите примеры.
10. Какие вещества называются оксидами? Приведите примеры.
11. Какие вещества называются кислотами? Приведите примеры.
12. Какие вещества называются основаниями? Приведите примеры.
13. Какие вещества называются солями? Приведите примеры.
14. Что называют химическим элементом? Приведите примеры.
15. Какие вещества называются средними солями? Приведите примеры.

16. Какие вещества называются основными солями? Приведите примеры.
17. Какие вещества называются кислотными оксидами? Приведите примеры.
18. Какие вещества называются кислыми солями? Приведите примеры.
19. Какие вещества называются основными оксидами? Приведите примеры.
20. Какие оксиды называются солеобразующими и несолеобразующими? Приведите примеры.
21. Вычислите, сколько молей содержится в 460 мл аммиака (при н.у.).
22. Сколько молей эквивалентов содержится в 100 г карбоната кальция?
23. Определите массу трех молей эквивалентов гидроксида натрия.
24. Масса 7 л газа при нормальных условиях равна 10 г. Определите молярную массу газа. Укажите, какой это газ.
25. Какой объем H_2 (н.у.) выделится при растворении 18 г цинка в соляной кислоте?
26. Вычислите массу $AgCl$, получающуюся из 34 г $AgNO_3$.
27. Сколько молекул содержится в 1 г воды?
28. Рассчитайте массу молекулы углекислого газа (г).
29. Рассчитайте массу молекулы кислорода (г).
30. Рассчитайте количество молекул, содержащихся в 10 грамах натрия.
31. Какой объем при н.у. займет 1 г кислорода?
32. Какой объем при н.у. займут $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул газа?
33. Рассчитайте молярную массу газа, 2 л которого при нормальных условиях имеют массу 6,34 г.
34. Сколько молей в 1 кг воды?
35. Сколько молей в 1 г воды?
36. Сколько молей эквивалентов содержится в 1 кг серной кислоты?
37. Чему равна масса 1 моля эквивалентов хлорида кальция?
38. Чему равна масса 1 моля эквивалентов гидроксида кальция?
39. Хлорид металла содержит 69% хлора. Вычислите молярную массу эквивалента металла.
40. Сколько молей эквивалентов содержится в 10 г гидроксида кальция?

Глава 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Периодический закон.

Современные представления о строении атомов

1869 г. – открытие Д.И. Менделеевым Периодического закона.

Расположив все известные элементы в порядке возрастания их атомных масс, Менделеев обнаружил, что сходные в химическом отношении элементы повторяются через правильные интервалы и многие их свойства и свойства их соединений периодически повторяются.

Таким образом Менделеев выявил закономерность:

1. Общее у всех элементов – атомная масса.
2. Свойства элементов зависят от их атомных масс.
3. Форма зависимости – периодическая.

Первоначальная формулировка Периодического закона, данная Д.И.Менделеевым: свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины их атомных весов (масс – совр.).

Развитое позднее учение о строении атома глубоко вскрыло физический смысл Периодического закона.

Главной характеристикой атома является не атомная масса, а заряд ядра.

Современная формулировка Периодического закона:

свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Периодическая таблица элементов

Все элементы Периодической системы пронумерованы в том порядке, в каком они следуют друг за другом.

Номера элементов называются порядковыми или атомными номерами и соответствуют заряду ядра атома.

Периодическую систему графически можно изобразить в виде таблицы.

В современном состоянии Периодическая система элементов состоит из 10 горизонтальных рядов и 8 вертикальных столбцов (групп). В Периодической системе по горизонтали имеется 7 периодов, из них 1-й, 2-й и 3-й называются малыми, а 4-й, 5-й, 6-й и 7-й – большими. Первые три ряда образуют три малых периода. Последующие периоды

(большие) состоят из двух рядов. Кроме того, начиная с шестого, периоды включают дополнительные ряды лантаноидов (шестой период) и актиноидов (седьмой период).

Период объединяет элементы, в атомах которых происходит последовательное заполнение электронами одинаковых электронных уровней:

в первом периоде находятся 2 элемента (H и He);

во втором и третьем – по 8;

в четвертом и пятом – по 18;

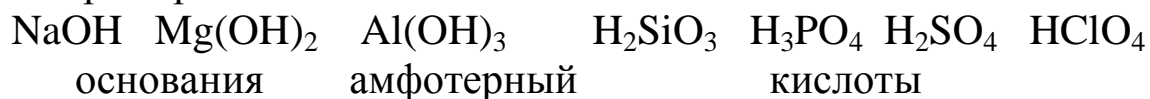
в шестом – 32;

в седьмом (незавершенном) – 24 элемента, и их количество постоянно возрастает.

Каждый период, за исключением первого и седьмого (незавершенного), начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Таким образом, в периодах наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических. Каждый последующий период начинается со щелочного металла, т.е. по мере роста атомной массы элементов изменение химических свойств имеет периодический характер.

Закономерно изменяются в периодах и формы соединений элементов.

Например:



Вертикальные ряды называются группами. Каждая группа состоит из элементов, сходных по свойствам. Группы объединяют атомы элементов, имеющих одинаковое количество электронов на внешнем уровне.

В коротком варианте Периодической таблицы по вертикали расположены восемь групп.

Группы разбиты на подгруппы.

В главных (или А) подгруппах расположены s- и p-элементы.

В побочных подгруппах (В) располагаются элементы, у которых идет заполнение электронами предыдущего электронного уровня (d-подуровня) или еще более раннего уровня (f-подуровня). Такие элементы называются соответственно d- и f- элементами.

В VIII группе в главной подгруппе располагаются инертные газы, а побочную подгруппу составляют триады d-элементов: триада железа (Fe, Co, Ni), триада рутения (Ru, Rh, Pd) и триада осмия (Os, Ir, Pt).

Периодичность изменения свойств элементов

К числу важнейших характеристик элементов, определяемых электронным строением атома, относятся:

радиусы атомов,
энергия ионизации,
энергия сродства к электрону,
электроотрицательность,
степени окисления элементов.

Все эти свойства, а также формы и свойства типичных соединений закономерно меняются по группам и периодам.

Радиусы атомов

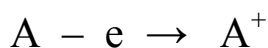
Зависимость атомных радиусов от зарядов имеет периодический характер. В пределах периода, с ростом заряда ядра, размер атома уменьшается, что объясняется притяжением электронов к ядру. В пределах подгруппы, с увеличением заряда ядра, размеры атомов увеличиваются, что связано с ростом числа электронных слоев.

Если атом отдает электроны, то образуются положительно заряженные катионы, если же он присоединяет электроны, то образуются отрицательно заряженные анионы.

Радиус катиона всегда меньше, а у аниона больше, чем радиус электронейтрального атома.

Энергия (потенциал) ионизации

Металлы легко отдают внешние электроны, а неметаллы их присоединяют. Потенциал ионизации – минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии



Потенциал ионизации измеряют в вольтах.

Изменение потенциала ионизации по группам и периодам:

- в периодах возрастают слева направо;
- в группах уменьшаются сверху вниз.

Металлические свойства элемента выражены тем сильнее, чем ниже потенциал ионизации.

Сродство к электрону

Сродство к электрону – это энергия, которая выделяется при присоединении к атому электрона.

Чем труднее нейтральный атом отдает электрон, тем больше его способность к присоединению дополнительного электрона с образованием отрицательно заряженного иона, тем ярче выражены неметаллические свойства. Сродство к электрону характерно для неметаллов, а у металлов близко к нулю или отрицательно.

Сродство к электрону возрастает в периоде слева направо.

Электроотрицательность

Электроотрицательность характеризует способность атомов притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле (способность оттягивать к себе общую электронную пару).

В периодах наблюдается общая тенденция роста электроотрицательности, а в подгруппах – ее падение.

Наименьшая электроотрицательность у s-элементов I группы, наибольшая – у p-элементов VII группы.

Степень окисления элементов

Состояние каждого элемента в химическом соединении характеризуется его степенью окисления. Степень окисления в простом соединении принята равной нулю. В химических соединениях степень окисления элементов описывается положительными или отрицательными величинами в зависимости от природы соединения. Степень окисления – это число электронов, смещенных от одного атома к другому, другими словами, это условный заряд атома в соединении, исходя из предположения, что молекула состоит из ионов.

Максимальная положительная степень окисления элементов в подавляющем большинстве случаев равна номеру группы.

Первоначальные теории строения атома

1. Томсон (1903 г.) – статическая или электронно-ионная.

Атом состоит из положительно заряженной сферы, в которую вкраплены отрицательно заряженные частицы, нейтрализующие заряд.

2. Резерфорд (1911 г.) – планетарная (ядерная):

1) атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена основная часть массы атома;

2) вокруг ядра движутся электроны, которые образуют электронную оболочку атома;

3) заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов.

Физический смысл порядкового номера: порядковый номер указывает на заряд ядра и на общее число электронов в атоме.

Современные представления о строении атома

Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов.

Электроны и другие микрочастицы обладают корпускулярно-волновым дуализмом, т.е. частицы имеют волновую природу, а волны – свойства частиц.

Электрон, обладающий свойствами волны, может находиться в любой части пространства вокруг ядра. Совокупность его положений рассматривается как электронное облако.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют атомной орбиталью.

Все электроны в атоме расположены на атомных орбиталях или распределяются по энергетическим уровням (слоям).

Состояние электрона в атоме полностью описывается четырьмя квантовыми числами:

n – главное квантовое число;

l – орбитальное (побочное) квантовое число;

m_l – магнитное квантовое число;

m_s – спиновое квантовое число.

Главное квантовое число характеризует энергию уровня и размер электронного облака и принимает целые значения от 1 до ∞ (реально от 1 до 7). Орбитали с одинаковым n составляют электронный (энергетический) уровень. Электроны с одним значением главного квантового числа образуют электронные облака одинаковых размеров. Обычно говорят об электронных слоях или электронных оболочках, отвечающих определенным значениям главного квантового числа. Каждый энергетический уровень обозначается заглавной буквой латинского алфавита:

n	1	2	3	4	5	6	7
обозначение	K	L	M	N	O	P	Q

Форма электронного облака определяется орбитальным квантовым числом l , которое также называют побочным. При данном значении n оно принимает целые значения от 0 до $(n - 1)$:

$n = 1; l = 0;$

$$n = 2; l = 0; 1;$$

$$n = 3; l = 0; 1; 2.$$

Физический смысл орбитального квантового числа состоит в том, что оно определяет форму электронного облака и энергию электрона на подуровне. Орбитали с одинаковым орбитальным числом составляют электронный (энергетический) подуровень. Подуровням присвоены буквенные обозначения:

l	0	1	2	3
обозначение	s	p	d	f

Обычно говорят об s-, p-, d-, f-подуровнях и соответственно об s-, p-, d-, f-электронах.

При записи цифрой указывается главное квантовое число, а затем буквой орбитальное квантовое число. Например, 2p означает, что у электрона $n = 2$, $l = 1$, т.е. электрон находится на p-подуровне второго энергетического уровня.

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве и количество орбиталей одного подуровня.

При данном l существует от $-l$ до $+l$ целочисленных значений m :

$$l = 0, m = 0;$$

$$l = 1, m_l = -1; 0; 1;$$

$$l = 2, m_l = -2; -1; 0; 1; 2 \text{ и т.д.}$$

Количество m_l при данном l соответствует количеству электронных облаков, т.е. на s-подуровне одно облако сферической формы ($l = 0, m_l = 0$). Для p-облаков ($l = 1, m_l = -1; 0; 1$) возможны три способа расположения в пространстве вдоль координатных осей. На d-подуровне ($l = 2, m_l = -2; -1; 0; 1; 2$) существует пять облаков. Три из них расположены между осями координат и обозначаются d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , четвертое направлено вдоль осей x-y и обозначается $d_{x^2-y^2}$, пятое – вдоль оси z и обозначается d_z^2 .

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями трех квантовых чисел или, иными словами, определенной энергией, формой и ориентацией электронного облака в пространстве, получило название атомной электронной орбитали.

В общем случае число значений m_l равно $(2l + 1)$. Например, если $l = 1$, то имеют дело с p-подуровнем, на котором три орбитали и, соответственно, три ориентации в пространстве, так как m_l принимает значения: -1, 0, 1, и число значений равно 3.

m_s – спиновое квантовое число. Это число характеризует вращение электрона вокруг собственной оси, оно принимает значения $1/2$ и $-1/2$.

n, l, m_l, m_s полностью определяют состояние электрона в атоме.

В многоэлектронных атомах на каждый электрон действуют остальные электроны, при этом электронные облака отдельных электронов как бы сливаются в общее многоэлектронное облако.

Для определения состояния электрона в атоме используется принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это значит, что каждая атомная орбиталь с определенными n, l, m_l может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых противоположны по знаку. Такие электроны называют спаренными. Спины одного направления называют параллельными, а противоположно направленными – антипараллельными.

Принцип Паули позволяет рассчитать максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне и подуровне в атоме. Максимальное число электронов на подуровне равно $2 \cdot (2l + 1)$, максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

Порядок заполнения подуровней определяется двумя правилами **В.М. Клечковского**.

Первое правило гласит: при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), т.е. от орбиталей с меньшим значением суммы главного и побочного квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

Второе правило Клечковского: при одинаковых значениях ($n + l$) заполнение электронами орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа, т.е. первым заполняется уровень с меньшим значением n .

Последовательность заполнения электронами орбиталей:

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

$n+l$

1s 1+0=1

2s 2+0=2

2p 2+1=3

3s 3+0=3

3p 3+1=4

29

$$\begin{array}{l}
3d \quad 3+2=5 \\
4s \quad 4+0=4 \\
4p \quad 4+1=5 \\
4d \quad 4+2=6 \\
4f \quad 4+3=7 \\
5s \quad 5+0=5 \\
5p \quad 5+1=6 \\
5d \quad 5+2=7
\end{array}$$

Для расположения электронов пользуются квантовыми ячейками, которые обозначаются клетками \square , внутри которых изображают стрелками электроны с разными спинами ($\uparrow\downarrow$).

Клетка – орбиталь. Стрелка – электрон. Направление стрелки указывает на вращение электрона. Т.е. на одной орбитали могут находиться только 2 электрона с противоположными спинами.

В некоторых случаях используются обозначения в виде символов. Например, для водорода $1s^1$, для гелия $1s^2$, для лития $1s^2 2s^1$, для бериллия $1s^2 2s^2$, для бора $1s^2 2s^2 2p^1$. На s-подуровне имеется одна орбиталь \square , на p-подуровне – три орбитали $\square\square\square$, на d-подуровне – пять. Если происходит заполнение электронами p-подуровня, то первая ячейка заполняется одним электроном, второй электрон располагают во вторую ячейку, или, другими словами, на вторую орбиталь, третий – на третью. Такой порядок заполнения определяет правило Хунда: *при данном значении l электроны в атоме располагаются так, чтобы значение суммарного спинового числа было максимальным.* Для последующих электронов происходит заполнение каждой орбитали вторым электроном.

Зная принципы заполнения электронами орбиталей многоэлектронных атомов, можно составить электронную формулу любого элемента.

Необходимо помнить:

1. Заряд ядра атома равен количеству электронов на орбиталях и порядковому номеру элемента в Периодической системе.

2. Номер периода Периодической таблицы, в котором находится элемент, соответствует количеству электронных уровней, то есть равен последнему главному квантовому числу.

3. Количество электронов на внешнем электронном уровне почти всегда равно номеру группы.

Ядро атома состоит из протонов (p) и нейтронов (n). Заряд протонов равен +1 ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), нейтрон заряда не имеет. Масса протона равна ≈ 1 а.е.м. ($1,67 \cdot 10^{-24}$ г), масса нейтрона ≈ 1 а.е.м. ($1,67 \cdot 10^{-24}$ г). Таким образом, положительный заряд ядра обусловлен протонами, а масса – суммой протонов и нейтронов.

Атомы одного элемента могут иметь разное число нейтронов. Такие атомы называются *изотопами*, например ^{35}Cl , ^{37}Cl . Массовое число атома равно сумме масс протонов и нейтронов. Таким образом, изотопы – это разновидность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра, но разные массы.

Изобары – это атомы, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер. Это, например, атомы изотопов аргона ^{40}Ar и калия ^{40}K .

Контрольные вопросы

1. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева, его формулировка Периодического закона.
2. Современная формулировка Периодического закона Д.И. Менделеева.
3. В чем причина периодического изменения свойств элементов и их соединений?
4. Структура Периодической таблицы.
5. Понятие энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Их изменение по группе и периоду.
6. Понятие электроотрицательности, ее изменение по группе и периоду.
7. Радиус атома, изменение по периоду и группе.
8. Какие квантовые числа вы знаете? Для чего они нужны?
9. Как определить число подуровней на энергетическом уровне при данном n?
10. Что такое электронные формулы атомов?
11. Каков порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней? Какие правила при этом соблюдаются? Каково максимальное число электронов на подуровнях, уровнях при данном значении n?
12. Физический смысл порядкового номера элемента, номера периода, номера группы.
13. Правило Хунда. Электронно-графические формулы.

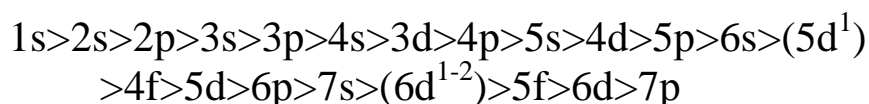
14. Как по положению элемента в таблице Д.И. Менделеева определить заряд и состав ядра (количество протонов и нейтронов); количество электронов; структуру электронной оболочки атома; число валентных электронов, свойства элемента и его основных соединений?

Примеры решения типовых задач

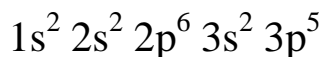
Пример 1. Напишите электронно-графическую формулу для элемента, расположенного в Периодической таблице под № 17. Определите его валентные электроны и охарактеризуйте их с помощью квантовых чисел

Решение

Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов $n^x l^x$, 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 17-го элемента – хлора (Cl – порядковый № 17) электронная формула имеет вид

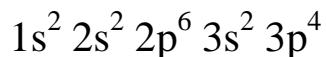


Валентные электроны хлора $3s^2 3p^5$ – находятся на 3s- и 3p-подуровнях. На валентных орбиталях атома Cl находится 7 электронов. Поэтому этот элемент находится в седьмой группе Периодической системы Д.И. Менделеева.

Пример 2. Исходя из электронных структур атомов серы и селена, их места в периодической системе, объясните, у какого элемента ярче выражены окислительные свойства.

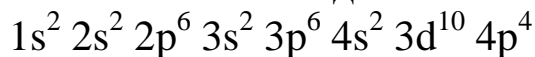
Решение

Сера (S) – 16-й элемент таблицы Менделеева. Электронная формула серы имеет вид



Валентные электроны $3s^2 3p^4$ находятся на 3s- и 3p-подуровнях. На валентных орбиталях атома серы находится 6 электронов.

Селен – 34-й элемент Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Электронная формула селена имеет вид



Валентные электроны $4s^2 4p^4$ находятся на 4s- и 4p-подуровнях. На валентных орбиталях атома селена находится 6 электронов.

Эти элементы являются электронными аналогами. Они находятся в главной подгруппе шестой группы.

На свойства *p*-элементов и их соединений оказывает влияние как появление новых подуровней на внешней электронной оболочке, так и заполнение внутренних электронных оболочек. Начиная с *p*-элементов третьего периода, появляется предвнешний свободный *d*-подуровень, на который могут переходить электроны с *p*-подуровня при возбуждении атома. Полностью заполненный 3 *d*-подуровень у *p*-элемента четвертого периода (Se) обуславливает отличие его свойств от элемента третьего периода серы (S).

Радиусы атомов являются одной из важных характеристик элементов, так как размеры атомов определяют ряд физико-химических показателей и химическую активность элементов. Изменение атомных радиусов носит периодический характер. Восстановительные и окислительные свойства атомов элементов зависят от радиусов атомов. Чем меньше радиус атома, тем труднее элемент отдает электроны и слабее проявляет восстановительные свойства. В этом случае у элемента активнее будут проявляться окислительные свойства.

В группах сверху вниз увеличиваются восстановительные свойства и уменьшаются окислительные.

Исходя из изложенного, окислительные свойства ярче выражены у серы.

Пример 3. Составьте электронно-графическую формулу атома марганца.

Решение

Найдите марганец в таблице Менделеева. Его порядковый номер 25, значит в атоме 25 электронов, это элемент четвертого периода, значит в атоме марганца имеется 4 энергетических уровня.

Запишите порядковый номер и символ элемента рядом с матрицей. В соответствии со шкалой энергии заполните последовательно 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s уровни, вписав по два электрона в ячейку. Получится $2+2+6+2+6+2=20$ электронов. Эти уровни заполнены полностью.

У вас осталось еще пять электронов и незаполненный 3d-подуровень. Расположите электроны в ячейках d-подуровня, начиная слева. Электроны с одинаковыми спинами расположите в ячейках сначала по одному (правило Хунда). Если все ячейки заполнены, начиная слева, добавьте по второму электрону с противоположным спином. У марганца пять d-электронов, расположенных по одному в каждой ячейке.

	s			p					d						f					
1	↑↓																			
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑											
${}_{25}\text{Mn}^4$	↑↓																			

Задания для контрольной работы

41. Что такое радиус атома? Как он изменяется в периоде и группе? Расположите элементы в порядке уменьшения радиуса атома: O, N, B, C.

42. Что такое радиус атома? Как он изменяется в периоде и группе? Расположите элементы в порядке уменьшения радиуса атома: Tl, Ga, Al, B.

43. Что такое радиус атома? Как он изменяется в периоде и группе? Расположите элементы в порядке возрастания радиуса атома: Ca, Be, Mg, Sr.

44. Дайте понятие энергии ионизации. Как она изменяется в периодах и группах? Расположите элементы в порядке возрастания энергии ионизации: F, Br, Cl, I.

45. Дайте понятие энергии ионизации. Как она изменяется в периодах и группах? Расположите элементы в порядке возрастания энергии ионизации: O, N, B, C.

46. Дайте понятие электроотрицательности. Как она изменяется в периодах и группах? Расположите элементы в порядке уменьшения их электроотрицательности: O, N, B, C.

47. Дайте понятие электроотрицательности. Как она изменяется в периодах и группах? Какой элемент характеризуется самой высокой электроотрицательностью и почему?

48. Дайте понятие степени окисления. Как изменяется высшая степень окисления в периодах? Определите высшую степень окисления атома S.

49. Дайте определение s-, p-, d-элементов. К какому типу и почему относится элемент с порядковым номером 23?

50. Дайте определение s-, p-, d-элементов. К какому типу и почему относится элемент с порядковым номером 37?

51. Дайте определение s-, p-, d-элементов. К какому типу и почему относится элемент с порядковым номером 15?

52. Какой из элементов имеет $ns^2(n-1)d^8$ конфигурацию валентных электронов:

1) ${}_{28}\text{Ni}$, 2) ${}_{27}\text{Co}$, 3) ${}_{54}\text{Xe}$, 4) ${}_{36}\text{Kr}$?

53. Атому какого элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^3$?

54. Что такое радиус атома? Как он изменяется в периоде и группе? Расположите элементы в порядке уменьшения радиуса атома: Ca, Be, Mg, Sr.

55. Дайте понятие электроотрицательности. Как она изменяется в периодах и группах? Какой элемент характеризуется самой низкой электроотрицательностью и почему?

56. Дайте определение s-, p-, d-элементов. К какому типу и почему относится элемент с порядковым номером 48?

57. Дайте определение s-, p-, d-элементов. К какому типу и почему относится элемент с порядковым номером 50?

58. Атому какого элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$?

59. Атому какого элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^7$?

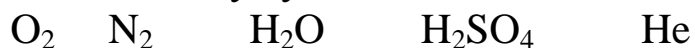
60. Атому какого элемента соответствует электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$?

61. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Sn.
62. Строение ядра атома. Свойства нейтронов и протонов. Рассчитайте число нейтронов в ядре атома ${}_{44}^{101}\text{Ru}$.
63. Строение ядра атома. Свойства нейтронов и протонов. Рассчитайте число нейтронов в ядре атома ${}_{26}^{56}\text{Fe}$.
64. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Br.
65. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Sc.
66. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома V.
67. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Ti.
68. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома As.
69. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Y.
70. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Zn.
71. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Fe.
72. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Zr.
73. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома In.
74. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Cu.
75. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Ge.
76. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома I.
77. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Ag.
78. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Co.
79. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Cd.
80. Составьте электронную и электронно-графическую формулу атома Tc.

2.2. Химическая связь

При взаимодействии атомов между ними может возникнуть химическая связь, приводящая к образованию молекул.

Молекулой называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию.



Ион – заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком (анионы) или недостатком (катионы) электронов.



Химическая связь есть результат взаимодействия двух или большего числа атомов, обуславливающего образование химически устойчивой многоатомной системы за счет возникновения между атомами сил притяжения.

На всех этапах развития химии вопросам химической связи уделялось самое большое и пристальное внимание.

В начале XIX века, когда была известна только одна количественная характеристика атома – масса, возникновение химической связи объяснялось на основе гравитационной теории Бертолле взаимодействием масс атомов.

Гравитационная теория сменилась электрохимической теорией Берцелиуса. Согласно этой теории, все атомы имеют положительные и отрицательные полюса. У одних атомов преобладает положительный заряд, у других – отрицательный. Атомы с противоположными полюсами (зарядами) притягиваются. Это была первая попытка научно объяснить природу химической связи, но эта теория не смогла объяснить существование связи в молекулах O_2 , H_2 и др.

Большим вкладом в теорию развития химической связи явилась теория химического строения А.М.Бутлерова (1861 г.). Согласно этой теории, свойства веществ определяются не только качественным и количественным составом, но и внутренней структурой молекул.

Разработка вопросов о природе химической связи стала возможной после открытия электронного строения атомов. С этих позиций объясняется механизм образования молекул. Если на внешнем электронном уровне содержится максимальное число электронов, то такой уровень называется завершенным. Завершенные уровни отличаются большой прочностью, поэтому в процессе химической реакции

атомы стремятся завершить свои энергетические уровни, что достигается отдачей или присоединением электронов, а также образованием общих электронных пар.

Роль отдачи и присоединения электронов в образовании химической связи впервые рассмотрена немецким ученым Косселем и американским ученым Льюисом в 1916 г.

Льюис предложил теорию образования химической связи с помощью общих электронных пар, одновременно принадлежащих двум атомам. Эта идея была положена в основу современной теории ковалентной связи.

Коссель предположил, что при взаимодействии один из атомов отдает, а другой – принимает электрон. При этом первый атом превращается в положительно заряженный ион, а другой – в отрицательно заряженный ион, и они притягиваются друг к другу за счет сил электростатического притяжения. Дальнейшее развитие идей Косселя привело к созданию теории ионной связи.

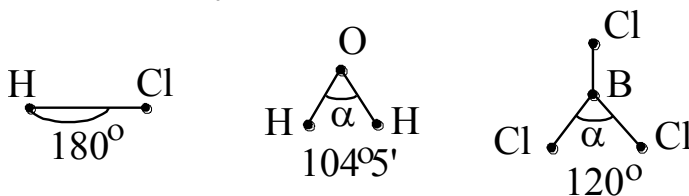
Современные представления о химической связи: химическая связь осуществляется валентными электронами и имеет электрическую природу, но осуществляется по-разному.

Основные характеристики химической связи

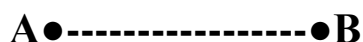
1. Геометрические – *длины связей и углы* между атомами.
2. Энергетические – *энергии связей*, определяющие их прочность.

Длина связи – расстояние между центрами ядер взаимодействующих атомов в молекуле. Она определяется экспериментально, измеряется в ангстремах (Å) или в нанометрах (нм). Длина связи для однотипных молекул увеличивается с увеличением заряда ядра.

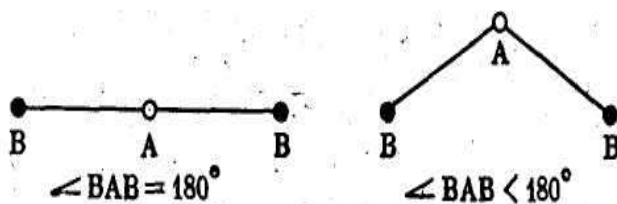
Валентный угол – угол между линиями связи. Валентный угол взаимосвязан с пространственной геометрической структурой молекул, характером связи в молекуле.



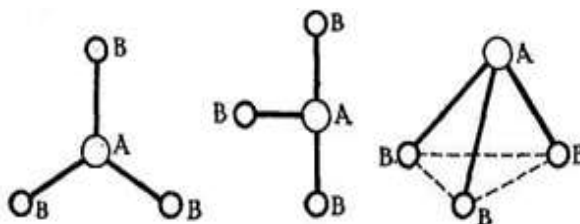
Двухатомные молекулы АВ линейны



Трехатомная молекула может иметь или линейную, или угловую форму



Четырехатомные молекулы могут иметь более сложную форму



Энергия связи – это энергия, которая выделяется при образовании сложного соединения (энергия, необходимая для разрыва связи). Длина связи и ее энергия – взаимозависимые величины. Чем связь длиннее, тем она менее прочна и наоборот.

Для описания механизма образования химической связи используются два основных метода:

1. Метод валентных связей (МВС).
2. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

Метод валентных связей основан на положении, что каждая пара атомов в молекуле удерживается при помощи электронных пар.

Метод молекулярных орбиталей – состояние электронов в атоме описывается как совокупность молекулярных электронных орбиталей. При этом молекулярная орбиталь рассматривается как совокупность атомных орбиталей.

Типы химической связи

1. Ковалентная:
 - ковалентная неполярная;
 - ковалентная полярная.
2. Водородная – частный случай ковалентной связи.
3. Ионная.
4. Металлическая.

Ковалентная связь

Образование ковалентной связи рассмотрим на примере образования молекулы водорода. Каждый атом водорода состоит из положительно заряженного ядра и вращающегося одного 1S электрона.

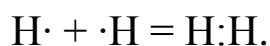
При сближении атомов происходит перекрывание их электронных облаков, образуется двухэлектронное облако, т.е. система, более устойчивая, чем 2 отдельных атома (молекула).

Необходимое условие. Спины атомов должны быть антипараллельны. Тогда электронные облака перекрываются, электронная плотность между ядрами возрастает, возникает химическая связь.

Если спины атомов параллельны, ядра отталкиваются, плотность электронного облака между ядрами уменьшается, химическая связь не образуется.

Изображают химическую связь по-разному:

1. Внешние электроны обозначают в виде точек у символа элемента. Обобщение электронов показывают схемой



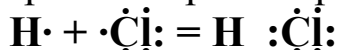
2. С помощью квантовых ячеек



Различают две разновидности ковалентной связи:

1. Неполярная – образуется между атомами одного элемента (рассмотрели на примере молекулы водорода).

2. Полярная – образуется между атомами разных элементов с различной электроотрицательностью. Рассмотрим эту связь на примере образования молекулы хлороводорода. Каждый атом водорода состоит из положительно заряженного ядра и вращающегося одного 1S электрона, атом хлора имеет 7 электронов на последнем энергетическом уровне (два S электрона и 5 p электронов).



В этом случае электронное облако (электронная пара) смещается к более электроотрицательному атому (Cl).

Смещение электронного облака называют поляризацией.

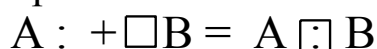
У более электроотрицательного атома – избыточный отрицательный заряд, у менее – положительный. Молекулы полярны.

Свойства ковалентной связи

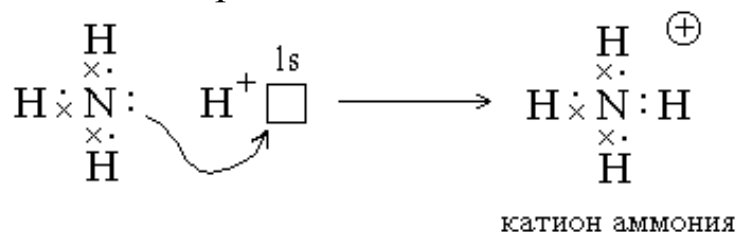
1. Длина. Чем меньше длина, тем прочнее связь.
2. Энергия (кДж/моль). Чем больше энергия, тем прочнее связь.
3. Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число связей.
4. Направленность – обуславливает пространственную структуру молекул, их форму. Связь возникает в направлении максимального перекрытия электронных облаков.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Ковалентная связь образуется не только путем обобществления электронных пар. Возможен и другой механизм образования связи – двухэлектронный, или донорно-акцепторный. В этом механизме ковалентные связи могут образовываться за счет спаренных электронов, имеющих на внешнем электронном слое атома. Второй атом должен иметь на внешнем слое свободную орбиталь. Один атом представляет для связи неподделенную пару электронов, а другой атом представляет свободную орбиталь



Например, образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода можно отобразить схемой



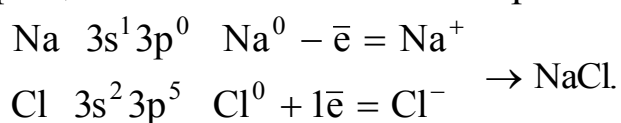
Крестиками отмечены электроны, первоначально принадлежавшие водороду, а точками – азоту

Атом, предоставляющий свою электронную пару для образования ковалентной связи, называется донором, а атом, предоставляющий свободную орбиталь, – акцептором. Ковалентная связь, образованная таким способом, называется донорно-акцепторной связью. В катионе аммония эта связь по своим свойствам абсолютно идентична трем другим ковалентным связям, образованным первым способом, поэтому термин «донорно-акцепторная» обозначает не какой-то особый вид связи, а лишь механизм ее образования.

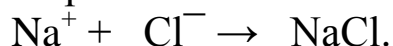
Ионная связь

Химическая связь, осуществляемая путем электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, называется ионной связью. Соединения с такой связью называются гетерополярными, или ионными.

Ионную связь можно считать предельным случаем ковалентной связи, когда валентная пара электронов полностью оттягивается к более электроотрицательному атому, образуя отрицательный ион. В итоге от менее электроотрицательного атома отрывается электрон и присоединяется к более электроотрицательному атому с образованием соответственно катиона и аниона. Атом, теряющий электрон, превращается в положительно заряженный ион, например:



Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу с образованием молекул или кристаллов



Число отдаваемых или принимаемых электронов равно степени окисления атома элемента или заряду иона.

Ионных соединений не очень много. Ионная связь легко возникает при взаимодействии типичных металлов с низкой электроотрицательностью – элементы I и II группы и типичных неметаллов с высокой электроотрицательностью – элементы VI и VII групп.

Таким образом, принципиального различия в механизме образования полярной ковалентной и ионной связей нет. Они отличаются лишь степенью отталкивания электронных пар. Природа же любой связи одинакова, она имеет электрическое происхождение.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, ненаправлена и ненасыщаема.

1. Взаимодействие между катионами и анионами не зависит от направления, ион может притягивать к себе ион противоположного знака в любом направлении, поэтому ионная связь ненаправлена.

2. Каждый катион может притягивать любое число анионов и наоборот. Вот почему ионная связь является ненасыщаемой.

Водородная связь

Частный случай ковалентной связи. В образовании связи одним из атомов обязательно является водород.

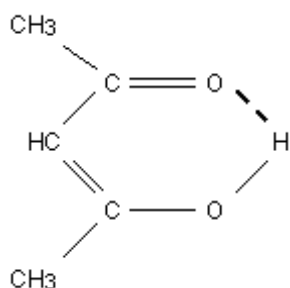
Водородная связь – это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами одной или разных молекул посредством атома водорода



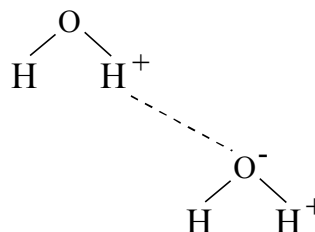
(чертой обозначается ковалентная связь, тремя точками или пунктиром – водородная связь). Ее возникновение обусловлено донорно-акцепторным механизмом. В молекулах, содержащих атом водорода, электронная пара, как правило, смещена от него, т.е. атом водорода имеет положительный заряд. Этот протон взаимодействует с неподеленной парой другой молекулы, образуется химическая связь.

Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.

Внутримолекулярная



Межмолекулярная



Водородная связь обладает свойствами ненаправленности и ненасыщаемости. Она гораздо слабее обычной ковалентной связи и обуславливает ассоциацию молекул.

Металлическая связь

Металлическая связь характеризует внутреннюю структуру металлов. Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. В то же время металлы на внешнем энергетическом уровне содержат большое число свободных орбиталей. Электроны в металле подвижны, легко перемещаются. Атомы металлов слабо удерживают свои внешние электроны. Атомы в металле упакованы плотно, находятся близко друг от друга, это ведет к перекрыванию орбиталей внешнего уровня, созданию единой зоны проводимости, и валентные электроны из-за низкой энергии ионизации практически не связаны с отдельными ядрами, а делокализованы по всем атомам, утрачивают связь с отдельными атомами. В кристаллической решетке металла эти электроны покидают свои атомы, превращая их в положительно заряженные ионы.

«Обобществленные» электроны передвигаются в пространстве между катионами и удерживают их вместе.

Таким образом, связь, образующаяся в результате электростатического притяжения между положительно заряженными ионами металла и электронами, называется металлической. И в этом случае природа связи электрическая.

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, она также основана на обобществлении валентных электронов. Но у ковалентной связи – двухэлектронная двухцентровая, а у металлов – многоэлектронная и многоцентровая. Поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, ломки, а металлы пластичны, так как возможно взаимное смещение ионов и электронов без нарушения связи.

Контрольные вопросы

1. Что является основной причиной образования химической связи?
2. Определение химической связи. Характеристики химической связи, ее энергия и длина.
3. Как длина и энергия связи позволяют оценить прочность химической связи?
4. Природа химической связи.
5. Типы химических связей.
6. Ковалентная связь. Направленность и насыщенность ковалентной связи.
7. В чем заключается донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи?
8. Ионная связь.
9. Металлическая связь.
10. Водородная связь.
11. Сущность метода валентных связей (МВС).
12. Сущность метода молекулярных орбиталей (ММО).

Задания для контрольной работы

81. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы $AlCl_3$, используя МВС.

82. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы NH_3 , используя МВС.
83. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы CO , используя МВС.
84. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы HF , используя МВС.
85. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы H_2S , используя МВС.
86. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы HBr , используя МВС.
87. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы HI , используя МВС.
88. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы BCl_3 , используя МВС.
89. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы CH_4 , используя МВС.
90. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы N_2 , используя МВС.
91. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы Cl_2 , используя МВС.
92. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы Br_2 , используя МВС.
93. Проанализируйте химическую связь и определите геометрию молекулы I_2 , используя МВС.
94. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы H_2SO_4 .
95. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы Na_2SO_4 .
96. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы Na_2CO_3 .
97. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы K_2SO_4 .
98. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы NaHSO_4 .
99. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы NaHCO_3 .
100. Проанализируйте химическую связь и составьте графическую формулу молекулы Na_3PO_4 .

Глава 3. УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наука, изучающая скорость и закономерности протекания химических реакций, называется *химической кинетикой*.

При рассмотрении вопроса о скорости химических реакций необходимо различать реакции, протекающие в гомогенной и гетерогенной системах.

Системой в химии принято называть совокупность веществ, физически ограниченных от внешней среды.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени (в единице объема в случае гомогенной реакции или на единице площади раздела фаз в случае гетерогенной реакции).

Так как концентрации выражают обычно в моль/л, а время в секундах (с), то скорость выражается в моль/л·с.

Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени Δt записывается следующим образом:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}.$$

Скорость химической реакции зависит от многих факторов:

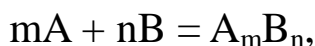
- 1) природы реагирующих веществ;
- 2) концентрации реагирующих веществ;
- 3) температуры;
- 4) наличия катализатора;
- 5) величины поверхности раздела (для гетерогенных реакций);
- 6) прочих энергетических воздействий (светового, радиационного облучения, ультразвука и т.п.).

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Необходимым условием для взаимодействия молекул веществ А и В является их столкновение друг с другом. Чем больше таких столкновений, тем быстрее протекает реакция. А число столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, сформулированная Гульдбергом и Вааге (1867), получила название *закона действия масс*, который означает, что *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов*.

Для реакции, записанной в общем виде



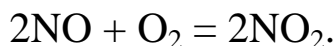
скорость реакции в соответствии с законом действия масс выражают уравнением

$$V = kC_A^m C_B^n,$$

где k – константа скорости, характеризующая влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия.

В гетерогенных системах скорость реакции зависит от концентрации газообразных и растворенных веществ и не зависит от массы твердого вещества. Например:

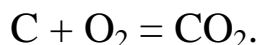
1. Реакция окисления оксида азота(II)



Скорость этой реакции зависит от концентрации NO и O_2 и выражается уравнением:

$$V = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

2. Реакция горения угля



Эта реакция гетерогенная – две фазы: C – твердое вещество и O_2 – газ. Поэтому скорость реакции выражается уравнением

$$V = k \cdot C_{O_2}.$$

Остановимся подробнее на величине k – константе скорости реакции.

k равна скорости химической реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Для каждой реакции при постоянной температуре ее k – величина постоянная. k зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от концентрации.

Зависимость скорости химической реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_2} , V_{t_1} – скорость реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температуре, а γ – температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значение от 2 до 4.

Увеличение скорости реакции от возрастания температуры объясняет *теория активации*.

Не все столкновения между частицами приводят к химическому взаимодействию. В реакцию вступают только активные частицы, обладающие определенной энергией.

Энергия, которую надо сообщить частицам, чтобы превратить их в активные, называется энергией активации. Если E_A мала, то реакция будет протекать быстро, если E_A имеет большое значение, то реакция протекает медленно, т.е. чем меньше E_A , тем больше скорость реакции. В растворах вещества находятся в виде ионов, если E_A очень мала, то реакции протекают, как правило, быстро.

Величина E_A определяется опытным путем и служит характеристикой реакции.

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции, моль/л·с; A – константа, не зависящая от температуры; T – температура, $^\circ\text{K}$; E_a – энергия активации (наименьшее избыточное значение энергии по сравнению со средней для данной температуры, достаточное для протекания химической реакции, кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Влияние катализатора на скорость химических реакций

Катализаторы – это вещества, изменяющие скорость химических реакций (как правило, увеличивающие). Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

Реакции, протекающие под действием катализатора, называются *каталитическими*.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Гомогенный катализ

Механизм объясняют с помощью теории промежуточных соединений.

$A + B = AB$ – основная реакция, протекает медленно.

$A + K = AK$ – промежуточное соединение,
реакция протекает быстро.

$AK + B = AB + K$.

Таким образом, катализатор – это вещество, которое ускоряет реакцию, а само в результате реакции остается в неизменном виде.

При *гетерогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз.

Реакции протекают на поверхности катализатора, и его активность зависит от состояния и свойств его поверхности. Чем больше поверхность (степень измельчения), тем больше скорость.

Отрицательный катализ часто называют ингибированием, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции, – ингибиторами (механизм действия последних отличен от действия катализаторов).

Для газовых реакций скорость зависит от давления

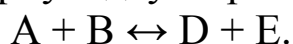
Если увеличить давление, то объем системы уменьшается, следовательно возрастают концентрации реагирующих веществ. Согласно закону действия масс, скорость реакции возрастает.

Значит, *при увеличении давления возрастает скорость химических реакций*.

Кинетика обратимых реакций

Химические реакции часто являются обратимыми, т.е. могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях.

Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию



По мере протекания обратимой реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в не-

который момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и концентрации реагентов перестают изменяться, система достигает состояния химического равновесия.

$$V_1 = V_2.$$

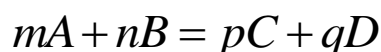
В случае обратимых реакций устанавливается химическое равновесие, при котором в системе присутствуют одновременно исходные и образующиеся вещества.

$$V = k[A]^m \cdot [B]^n.$$

В квадратных скобках указывают равновесную концентрацию вещества.

Химическим равновесием называют такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны.

Для системы



скорость прямой реакции

$$V_1 = k_1 [A]^m [B]^n,$$

скорость обратной реакции

$$V_2 = k_2 [C]^p [D]^q.$$

При химическом равновесии $V_1 = V_2$, поэтому после преобразований можно записать

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K.$$

Полученное уравнение является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям данного типа. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ становится величиной постоянной.

K – постоянная величина, которая называется *константой химического равновесия*.

Константа равновесия показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции (при данной температуре и концентрации).

Если $K=1$, то скорости прямой и обратной реакций равны.

$K>1$ – преобладает прямая реакция, равновесие сдвинуто вправо.

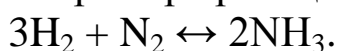
$K<1$ – преобладает обратная реакция, равновесие сдвинуто влево.

Чтобы сместить равновесие, нужно подействовать избытком реагента, вызывающего это смещение.

Из сказанного можно сделать вывод об условиях течения реакции до конца: реакции идут до конца в том случае, когда образующиеся вещества удаляются из сферы реакции, выпадают в виде осадка, или выделяются в газообразном состоянии, или если один из продуктов реакции является слабым электролитом.

Действие любых факторов на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает **принцип смещения равновесия, принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие в системе смещается в сторону уменьшения этого воздействия.**

Рассмотрим в качестве примера реакцию образования аммиака



1. Влияние температуры на химическое равновесие

Реакция образования аммиака протекает с выделением теплоты и называется экзотермической ($-\Delta H$; $+Q$). Обратная реакция – эндотермическая, т.е. идущая с поглощением теплоты ($+\Delta H$; $-Q$).

Поэтому увеличение температуры будет способствовать протеканию эндотермической реакции. Повышение температуры сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Правило: при повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, при понижении – в направлении экзотермической реакции.

Величина ΔH называется **энтальпией, или тепловым эффектом реакции** (кДж/моль) – количество выделенной или поглощенной теплоты. ΔH положительна у эндотермических реакций (Q поглощается) и отрицательна у экзотермических реакций (Q выделяется).

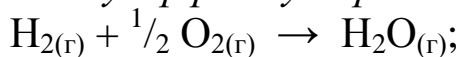
Термохимические расчеты основаны на **законе Гесса** и следствиях из него, которые являются частной формой общего закона сохранения энергии.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания.

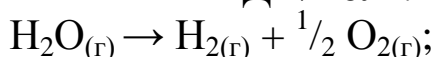
Следствия из закона Гесса

Первое следствие закона Гесса

Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.



$$\Delta H = -242 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta H = +242 \text{ кДж/моль.}$$

Второе следствие из закона Гесса

Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum (v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (v_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{исходных}}.$$

На направление протекания процесса влияет внутренняя энергия и увеличение энтропии (ΔS).

Энтропия – мера неупорядоченности системы, мера беспорядка.

Как связано изменение энтропии и возможность самопроизвольного протекания процесса?

Любая система стремится к минимуму энтальпии и максимуму энтропии. То есть $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.

Обе эти величины связывает **изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) (G)**

$$G \equiv H - TS.$$

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

Из этого уравнения можно установить направление протекания химических реакций:

1) самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия Гиббса понижается ($\Delta G < 0$);

2) если $\Delta G > 0$, реакция в прямом направлении не протекает, необходимо поступление энергии извне;

3) состояние системы, когда $\Delta G = 0$, называется равновесным.

2. Влияние концентрации

Если увеличить концентрации N_2 и H_2 , то равновесие сместится в сторону уменьшения концентрации этих веществ, следовательно, в сторону образования NH_3 . И наоборот, увеличение концентрации NH_3 сместит равновесие в сторону образования N_2 и H_2 .

Таким образом, *при увеличении концентрации вещества равновесие смещается в сторону расхода этого вещества.*

3. Влияние давления

Чтобы определить влияние давления, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. Давление газа тем больше, чем больше молекул заключено в данном объеме.

При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газа, при уменьшении давления равновесие смещается в сторону увеличения числа молекул.

Повышение давления сместит равновесие в сторону продуктов реакции (образования NH_3).

Процесс синтеза аммиака проводят при высоком давлении, низкой температуре и при наличии катализатора.

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью химической реакции? Чем она характеризуется и от чего зависит?
2. Какую концентрацию вещества в растворе называют равновесной?
3. Действием каких факторов можно изменить состояние равновесия в растворе?
4. Сформулируйте закон действия масс и приведите его математическое выражение.
5. Какие особенности химической реакции отражают термодинамические характеристики?
6. Как связана энергия Гиббса с энтальпией и энтропией?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 30°C скорость возрастает в 8 раз.

Решение

Для расчета используем правило Вант-Гоффа:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

$$8 = \gamma^{\frac{30}{10}}; \quad 8 = \gamma^3; \quad \gamma = 2.$$

Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Пример 2. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 128 раз? Температурный коэффициент $\gamma = 2$.

Решение

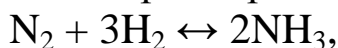
Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

$$128 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}; \quad 2^7 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}; \quad \Delta t = 70^\circ\text{C}.$$

Температуру необходимо повысить на 70°C.

Пример 3. Как изменится скорость реакции образования аммиака



если увеличить давление в два раза?

Решение

Скорость реакции синтеза аммиака выражается уравнением

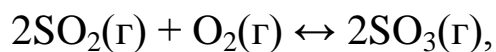
$$V_1 = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3.$$

При увеличении давления в 2 раза объем системы уменьшается тоже в 2 раза, следовательно, возрастают концентрации реагирующих веществ. Скорость реакции синтеза аммиака увеличивается и после увеличения давления выражается уравнением

$$V_2 = k \cdot [2\text{N}_2] \cdot [2\text{H}_2]^3 = k \cdot 2 \cdot 8 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 = k \cdot 16 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3.$$

Скорость реакции возрастет в 16 раз.

Пример 4. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы? В какую сторону сместится равновесие системы, если давление увеличить в 3 раза?

Решение

Согласно закону действия масс, скорости прямой и обратной реакции до изменения объема составят:

$$V_{\text{пр.}} = k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]; \quad V_{\text{обр.}} = k_2 \cdot [\text{SO}_3]^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из веществ увеличится в три раза.

Тогда скорость реакции

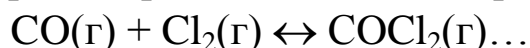
$$V_{\text{пр.}} = k_1 \cdot [3\text{SO}_2]^2 \cdot [3\text{O}_2] = 27 \cdot k_1 \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]; \\ V_{\text{обр.}} = k_2 \cdot [3\text{SO}_3]^2 = 9 \cdot [\text{SO}_3]^2.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Уменьшение объема в системе приводит к возрастанию давления. Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молекул в правой и левой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится три молекулы, а в правой – две. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газа. В данном случае равновесие смещается вправо.

Задания для контрольной работы

101. Как изменится скорость прямой химической реакции



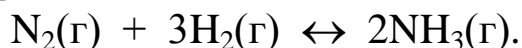
при увеличении давления в 5 раз ?

102. Скорость процесса увеличилась в 9 раз при повышении температуры на 20°C . Рассчитайте температурный коэффициент скорости химической реакции.

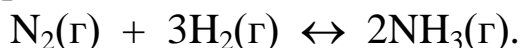
103. Скорость процесса увеличилась в 8 раз при повышении температуры на 30°C. Рассчитайте температурный коэффициент скорости химической реакции.

104. Скорость процесса увеличилась в 27 раз при повышении температуры на 30°C. Рассчитайте температурный коэффициент скорости химической реакции.

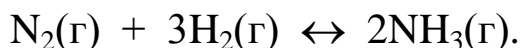
105. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации водорода в 2 раза?



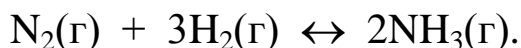
106. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации водорода в 3 раза?



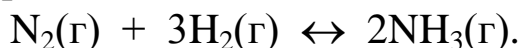
107. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации азота в 3 раза?



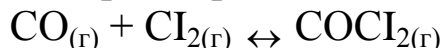
108. Как изменится скорость реакции при уменьшении концентрации азота в 3 раза?



109. Как изменится скорость реакции при уменьшении концентрации водорода в 2 раза?

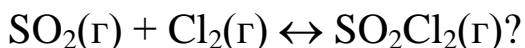


110. Как изменится скорость реакции

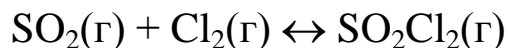


при одновременном увеличении концентрации CO в 4 раз и уменьшении концентрации хлора в 2 раза?

111. В какую сторону смещается равновесие в системе



112. В какую сторону смещается равновесие в системе



при увеличении концентрации Cl₂? Как изменится скорость прямой реакции?

113. В какую сторону смещается равновесие в системе

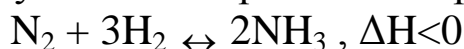


при увеличении температуры? Как изменится скорость прямой реакции?

114. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 30 градусов?

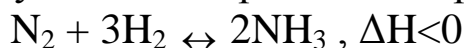
115. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 20 градусов?

116. В какую сторону сместится равновесие реакции



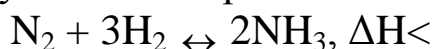
при увеличении температуры? Как изменится скорость обратной реакции?

117. В какую сторону сместится равновесие реакции



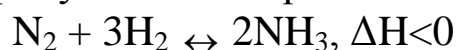
при уменьшении температуры? Как изменится скорость прямой реакции?

118. В какую сторону сместится равновесие реакции



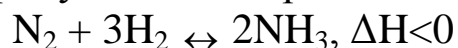
при уменьшении концентрации N_2 ? Как изменится скорость прямой реакции?

119. В какую сторону сместится равновесие реакции



при увеличении концентрации NH_3 ? Как изменится скорость прямой реакции?

120. В какую сторону сместится равновесие реакции



при увеличении концентрации N_2 в три раза? Как изменится скорость прямой реакции?

Лабораторная работа **Скорость химических реакций**

Реактивы:

диоксид марганца;
раствор тиосульфата натрия;
раствор серной кислоты;
раствор пероксида водорода.

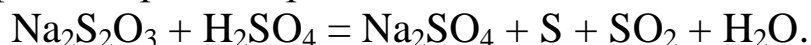
Оборудование:

пробирки;
бюретки или мерные цилиндры на 10 мл;
секундомер;
спиртовка.

Цель. Изучить влияние концентрации и катализатора на скорость химических реакций.

Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере реакции взаимодействия растворов тиосульфата натрия и серной кислоты



Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления мути (образование суспензии серы).

Приготовьте 8 пробирок. В первые четыре пробирки налейте по 6 мл раствора серной кислоты. В другие четыре пробирки налейте тиосульфат натрия и воду в количествах, указанных в таблице (объем разбавленного раствора тиосульфата натрия должен быть в каждой пробирке 6 мл).

Поочередно в каждую пробирку с тиосульфатом натрия добавляйте серную кислоту из пробирок 1–4, сразу же начните отсчет времени по секундомеру с момента перемешивания растворов до начала помутнения. Перемешивайте растворы, зажав отверстие пробирки пальцем и переворачивая пробирку вверх дном и обратно.

Результаты измерений запишите в таблицу.

Объем, мл			Относительная концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время появления мути t , с	Величина, пропорциональная скорости $V=(100 \cdot x)/t$, c^{-1}
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4			
6	0	6	1		
4	2	6	2/3		
3	3	6	1/2		
2	4	6	1/3		

По полученным данным рассчитайте скорость химической реакции и постройте график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.

Опыт № 2. Влияние катализатора на скорость реакции

Известно, что пероксид водорода – непрочное соединение и уже при обычных условиях разлагается с выделением кислорода.



Реакция протекает медленно. На свету скорость реакции увеличивается.

Изучите влияние гетерогенного катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода.

В пробирку налейте 2–3 мл 3%-го раствора пероксида водорода H_2O_2 . Отметьте, что при обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. Добавьте в пробирку немного (на кончике шпателя) оксида марганца (IV) MnO_2 . Наблюдайте бурное выделение газа. С помощью тлеющей лучики убедитесь, что это кислород. Объясните наблюдаемое явление.

Вопросы к защите работы

1. Сформулируйте закон действия масс. От каких факторов зависит скорость химической реакции? Физический смысл константы скорости химической реакции.

2. Как зависит скорость реакции от температуры? От каких факторов зависит величина температурного коэффициента? Что понимают под энергией активации?

3. Гомогенный и гетерогенный катализ. В чем заключается действие катализатора?

4. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ возросла в 20 раз?

5. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысится на 30° ? Температурный коэффициент равен 3.

6. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 16 раз, если температурный коэффициент равен 2?

Лабораторная работа Химическое равновесие

Реактивы:

разбавленный раствор хлорида железа (III) FeCl_3 ;

концентрированный раствор хлорида железа (III) FeCl_3 ;

кристаллы хлорида аммония;
разбавленный раствор роданида аммония NH_4SCN ;
концентрированный раствор роданида аммония NH_4SCN ;
раствор крахмала;
раствор йода.

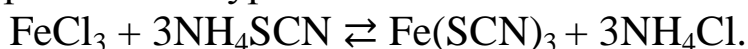
Оборудование:

пробирки;
бюретки или мерные цилиндры на 10 мл;
большой термостойкий стакан;
плитка;
асбестовая сетка.

Цель. Изучить влияние различных факторов на установление и смещение химического равновесия.

Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Реакция между хлоридом железа (III) FeCl_3 и роданидом аммония NH_4SCN протекает по уравнению



Образующийся в результате реакции роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ имеет кроваво-красный цвет. По изменению интенсивности окраски раствора можно судить о его концентрации. Если при изменении условий красная окраска раствора усиливается, то равновесие смещается вправо (концентрация роданида железа возрастает). При уменьшении интенсивности окраски равновесие смещается влево (концентрация роданида железа уменьшается).

Налейте в пробирку на 1/4 ее объема разбавленного раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и прибавьте равный объем разбавленного раствора роданида аммония NH_4SCN .

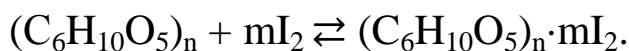
Полученный раствор разлейте поровну в четыре пробирки. В первую пробирку внесите 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III) FeCl_3 , во вторую – 2–3 капли концентрированного раствора роданида аммония NH_4SCN , в третью пробирку внесите шпателем немного кристаллов хлорида аммония NH_4Cl , четвертую пробирку оставьте для сравнения. Содержимое первой, второй и третьей пробирок энергично перемешайте. Обратите внимание на изменение окраски растворов. Результаты опыта запишите в таблицу.

Добавлено	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (вправо или влево)
FeCl ₃		
NH ₄ SCN		
NH ₄ Cl		

Объясните результаты опыта исходя из принципа Ле Шателье. Напишите выражение константы химического равновесия данного процесса. Пользуясь этим выражением, объясните изменение окраски в каждой пробирке.

Опыт № 2. Влияние температуры на химическое равновесие

Влияние температуры на смещение химического равновесия изучим на примере процесса образования интенсивно окрашенного в синий цвет соединения между крахмалом (C₆H₁₀O₅)_n и йодом I₂, идущего по уравнению



В две пробирки налейте по 2–3 мл раствора крахмала и по 1–2 капли раствора йода (до появления синей окраски). Нагрейте одну из пробирок и наблюдайте изменение окраски. Затем охладите эту пробирку водой из под крана, синее окрашивание появляется вновь. Объясните наблюдаемое явление исходя из принципа Ле Шателье.

Вопросы к защите работы

1. Что называют химическим равновесием? Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?
2. Какую концентрацию вещества в растворе называют равновесной?
3. Действием каких факторов можно изменить состояние равновесия в растворе?
4. Какие особенности химической реакции отражают термодинамические характеристики?
5. Сформулируйте принцип Ле Шателье.

Глава 4. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

4.1. Дисперсные системы

Дисперсная система – это система, образованная из двух или более фаз, которые не смешиваются и не реагируют друг с другом химически.

В дисперсных системах различают:

- 1) дисперсную фазу – мелкораздробленное вещество;
- 2) дисперсионную среду – однородное вещество, в котором распределена дисперсная фаза (растворитель).

По числу фаз дисперсные системы делят:

- 1) на гомогенные – системы, состоящие из одной фазы;
- 2) гетерогенные – системы, состоящие из двух и более фаз.

Гетерогенные системы

1. *Суспензии* – это дисперсные системы, в которых дисперсной фазой является твердое вещество, дисперсионной средой – жидкость (например, раствор глины в воде).

2. *Эмульсии* – это дисперсные системы, в которых и дисперсная фаза, и дисперсионная среда – несмешивающиеся жидкости (молоко, кровь).

Эмульсии и суспензии содержат частицы размером более 100 нм.

3. *Взвеси* – дисперсные системы, в которых грубые (различимые на глаз) частицы твердого тела или капли жидкости равномерно распределены в объеме жидкой среды.

4. *Пена* – дисперсная система, состоящая из пузырей газа, разделенных жидкой (или твердой) фазой.

5. *Аэрозоли*. *Аэрозоль* – дисперсная система, состоящая из мелких твердых или жидких частиц, взвешенных в газовой среде (обычно в воздухе). Аэрозоли, дисперсная фаза которых состоит из капелек жидкости, называются туманами, а в случае твердой дисперсной фазы – дымами. Размеры частиц в аэрозолях изменяются от нескольких миллиметров до 0,3–7 мкм.

6. *Дым* – устойчивая дисперсная система, состоящая из мелких твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газах. Дым – типичный аэрозоль с размерами твердых частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м. В отличие от пыли – более грубодисперсной системы, частицы дыма практически не оседают под действием силы тяжести, могут служить

ядрами конденсации атмосферной влаги, в результате чего возникает туман.

7. *Гели* – структурированные дисперсные системы, состоящие из высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. Наличие трехмерного полимерного каркаса (сетки) сообщает гелям механические свойства твердых тел (отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность и способность к деформации (пластичность и упругость)).

Коллоидные растворы

Коллоидные растворы – это высокодисперсные системы, в которых размер частиц колеблется от 1 до 100 нм (клеточные растворы, коллоидный раствор серы).

Коллоидные системы подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды:

- 1) лиофобные коллоидные растворы (золи);
- 2) растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли лиофильными коллоидами.

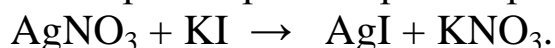
К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов.

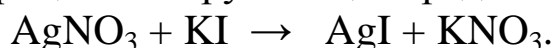
Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются структурой частиц, составляющих дисперсную фазу.

Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – мицелла, для растворов ВМС – макромолекула.

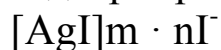
Мицелла – структурная единица лиофобных коллоидов. Например: гидрозоль иодида серебра, получаемый взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия



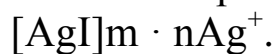
Коллоидная мицелла золя иодида серебра образована микрокристаллом иодида серебра (агрегат), который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов (Ag^+) или иодид-ионов (I^-).



Если реакция проводится в избытке иодида калия, то кристалл будет адсорбировать иодид-ионы.



при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ .



В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд. Ионы, сообщающие ему этот заряд, называются потенциалопределяющими, а сам заряженный кристалл – ядром мицеллы:



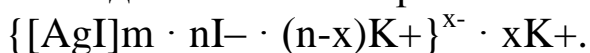
Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – противоионы; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой



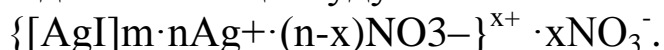
Ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют коллоидной частицей.

Остальные противоионы, число которых определяется исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют диффузный слой противоионов.

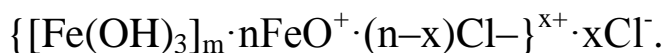
Противоионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд.



Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа(III), имеющий следующее строение:



Лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми. Это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы – объединение частиц в более крупные агрегаты – коагуляцию золь.

Коагуляция лиофобных коллоидов

Изменение состояния двойного электрического слоя может привести к коагуляции золя. Факторы, приводящие к коагуляции:

прибавление электролитов,
нагревание,

замораживание,
механическое воздействие.

Наиболее важным фактором является воздействие на них растворов электролитов.

Правило Шульце – Гарди (правило значности)

Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд.

Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

Старение золей

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения золей – самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) золей.

Автокоагуляция золей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями.

Пептизация

Пептизацией (дезагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции.

Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной.

Гомогенные системы состоят из одной фазы. К ним относятся *истинные растворы*.

4.2. Растворы

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов.

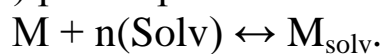
Раствор состоит из *растворенных веществ и растворителя*, то есть среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

По агрегатному состоянию растворы бывают:

- 1) твердые (разнообразные сплавы);
- 2) жидкие;
- 3) газообразные (воздух).

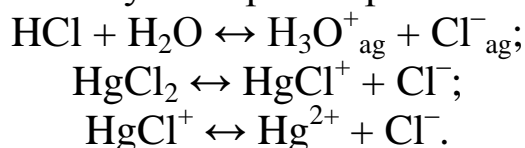
Растворителями являются вода, спирт, органические вещества, газы, металлы и т.д. Образование раствора – сложный физико-химический процесс, включающий сольватацию, диссоциацию, ассоциацию, комплексообразование, гидролиз, изомеризацию, кислотно-основные превращения, окислительно-восстановительные реакции.

Сольватация (лат. solvo – растворяю) – диполь – дипольное или ион-дипольное взаимодействие молекул растворителя с частицами (ионами или молекулами) растворенного вещества.



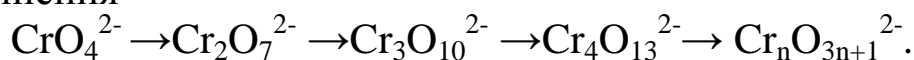
Для водного растворителя сольватация называется гидратацией. В результате сольватации образуются сольваты (гидраты) – соединения определенного или чаще неопределенного состава. Сольватация влияет на термодинамические и другие свойства раствора; ею обусловлены электролитическая диссоциация электролитов в полярных растворителях, растворимость неэлектролитов, многие жидкофазные химические реакции.

Электролитическая диссоциация – процесс распада вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия его с полярными молекулами растворителя.

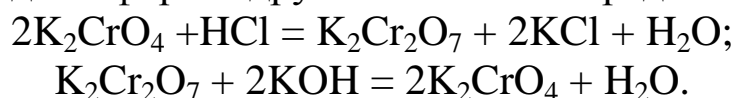


Ассоциация (от лат. associare – соединять) – объединение простых молекул или ионов в более сложные, не вызывающие изменений химической природы вещества. Степень ассоциации ионов зависит от природы растворителя, электролита, температуры, концентрации раствора.

Полимеризация. В растворах часто образуются многочисленные полисоединения



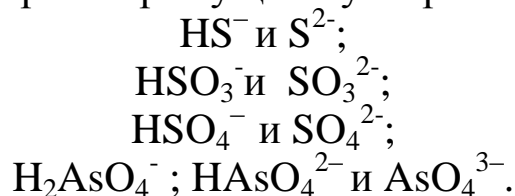
Переход одних форм в другие зависит от среды.



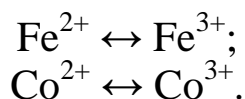
Изомеризация. В растворе многие органические вещества и некоторые неорганические вещества могут находиться в виде различ-

ных изомеров, легко переходящих друг в друга. Такая изомерия называется таутомерией. При этом устанавливается таутомерное равновесие, и вещество одновременно содержит молекулы всех изомеров (таутомеров) в определенном соотношении.

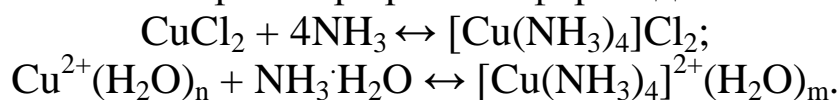
Кислотно-основные процессы. При разных значениях pH и разных концентрациях в растворе существуют разные формы ионов:



Окислительно-восстановительные процессы. Это обратимые процессы в зависимости от pH, концентрации окислителя или восстановителя, температуры; в растворе могут находиться катионы в разных степенях окисления:

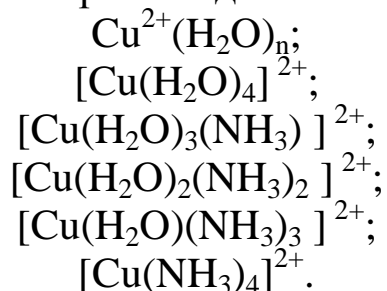


Комплексообразование. Этот процесс приводит к одновременному существованию в растворе разных форм одного вещества.



Все эти процессы приводят к одновременному существованию в растворе разных форм одного вещества.

Одновременно в растворе находятся:



Значение растворов в природе, технике и жизни человека

1. Все химические реакции, как правило, протекают в растворах.
2. Все природные воды – растворы.
3. Воздух, которым мы дышим, – раствор.
4. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор.
5. Важнейшие физиологические жидкости (кровь, лимфа, клеточный сок, желудочный сок и т.д.) – растворы.

Главной количественной характеристикой жидкого раствора является *концентрация*.

Концентрация – это относительное содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

Раствор состоит из *растворенных веществ и растворителя*, то есть среды, в которой эти вещества равномерно распределены в виде молекул или ионов.

Главной количественной характеристикой жидкого раствора является *концентрация*.

Концентрация – это относительное содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

Способы выражения концентрации растворов

1. *Массовая доля растворенного вещества в растворе (процентная концентрация) показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.*

$$C, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Например, если в 100 г раствора содержится 15 г хлорида натрия, то такой раствор называется 15 %-м (это значит, что в 100 г раствора данной концентрации содержится, помимо 15 г хлорида натрия, еще 85 г воды).

2. *Молярная концентрация показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора.*

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Например, если имеется 2 М (2 моль/л) раствор (двумолярный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 2 моля H₂SO₄ (98·2=196 г).

3. *Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает, сколько молей эквивалента растворенного вещества содержится в 1 л (1 дм³) раствора.*

$$C_9 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{эв-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

Например, если имеется 1 н раствор (однонормальный раствор) серной кислоты, то это значит, что в 1 л данного раствора содержится 1 моль эквивалента H_2SO_4 ($98:2 = 49$ г). Выражается концентрация в моль(экв)/л.

4. **Титр** – число г (или мг) растворенного вещества в 1 мл (1см^3) раствора.

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Например, если титр серной кислоты равен 0,0049 г/мл, это означает, что каждый мл этого раствора содержит 0,0049 г H_2SO_4 .

Титр и нормальность связаны между собой соотношением

$$C_9 = \frac{T \cdot 1000}{M_9}$$

то есть нормальность раствора H_2SO_4 с титром 0,0049 г/мл равна

$$C_9 = \frac{0,0049 \cdot 1000}{49} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

5. **Моляльная концентрация (моляльность) (C_m)** выражается числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = m_{\text{в-ва}} / M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}$$

Для приблизительного выражения концентрации растворов применяют термины:

1. **Концентрированный** – содержит количество растворенного вещества, сопоставимое с количеством растворителя, например 20%-й раствор NaCl .

2. **Разбавленный** – содержит очень малое количество вещества по сравнению с количеством растворителя, например 0,05%-й раствор KOH ; 0,002 М раствор HCl .

Важным свойством вещества является **растворимость**, то есть способность вещества растворяться в воде или другом растворителе.

Различают вещества:

- 1) хорошо растворимые;
- 2) малорастворимые;
- 3) практически нерастворимые.

Растворимость зависит от природы растворенного вещества, температуры и давления. При повышении температуры растворимость возрастает.

Растворимость при определенных условиях величина **постоянная**. Это означает, что **при этих условиях в раствор переходит строго определенное число частиц**, то есть растворение происходит до какого-то предела.

Раствор, который находится в динамическом равновесии с растворяющимся веществом, называется насыщенным. То есть, если растворимость вещества равна, например, 20 г/л, то раствор, содержащий в 1 л 20 г этого вещества, называется насыщенным.

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными?
2. Что такое истинный раствор?
3. Что такое концентрация раствора? Как принято ее выражать?
4. Какой раствор называется насыщенным?
5. Что называют растворимостью?
6. Какие физико-химические процессы протекают в растворах?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитать массу NaCl, необходимую для приготовления 200 г 6%-го раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C, \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

$$m_{\text{в-ва}} = (m_{\text{р-ра}} \cdot C) / 100\%.$$

$$m_{\text{NaCl}} = 12 \text{ г.}$$

Пример 2. Рассчитать массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 500 мл (см^3) 2 М раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$m_{\text{в-ва}} = C_M \cdot M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \cdot 2 \cdot 98 = 98 \text{ г.}$$

Пример 3. Рассчитать массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления 500 мл (см^3) 2 н раствора.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_9 = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{э в-ва}} \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

$$m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,5 \cdot 2 \cdot 49 = 49 \text{ г.}$$

Пример 4. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, титр которого равен 0,0037 г/мл.

Решение. Расчет проводим по формуле

$$C_9 = \frac{T \cdot 1000}{M_9}$$

$$C_9 = \frac{0,0037 \cdot 1000}{37} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Задания для контрольной работы

121. Рассчитайте массу NaCl , необходимую для приготовления 100 г 6%-го раствора.

122. Рассчитайте массу NaCl , необходимую для приготовления 200 г 5%-го раствора.

123. Рассчитайте массу NaCl , необходимую для приготовления 100 г 9%-го раствора.

124. Рассчитайте массу NaCl , необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора.

125. Рассчитайте массу NaCl, необходимую для приготовления 500 мл 1М раствора.

126. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 500 мл 1М раствора.

127. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 500 мл 1М раствора.

128. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 1 л 1N раствора.

129. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 100 мл 0,1М раствора.

130. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора H₂SO₄, титр которого равен 0,0098 г/мл.

131. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 100 мл 1М раствора.

132. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 300 мл 1М раствора.

133. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 300 мл 1N раствора.

134. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 500 мл 1 N раствора.

135. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 2 л 1N раствора.

136. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 2 л 0,1N раствора.

137. Рассчитайте массу H₂SO₄, необходимую для приготовления 500 мл 0,1 N раствора.

138. Рассчитайте массу HCl, необходимую для приготовления 200 мл 1N раствора.

139. Рассчитайте массу NaCl, необходимую для приготовления 500 г 5%-го раствора.

140. Рассчитайте массу NaCl, необходимую для приготовления 200 г 6%-го раствора.

4.3. Теория электролитической диссоциации

При изучении растворов кислот, оснований и солей было установлено, что многие из них, растворяясь в воде, претерпевают изменения, заключающиеся в образовании большего количества частиц в растворе (увеличивается осмотическое давление), при этом обра-

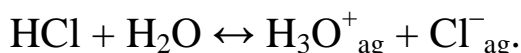
зующиеся частицы заряжены (растворы проводят электрический ток в отличие от твердых веществ). Такими частицами являются ионы. Аналогичные количества других веществ таких изменений не претерпевают.

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы, называются электролитами. Электролиты хорошо проводят электрический ток. К электролитам относятся практически все основания, кислоты, соли: HCl , NaOH , KCl , H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и другие.

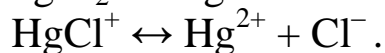
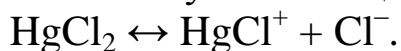
Вещества, которые в растворах не распадаются на ионы и электрический ток не проводят, называются неэлектролитами. К неэлектролитам относится большинство органических соединений (сахар, спирт, ПАВ) и некоторые неорганические вещества.

Теория электролитической диссоциации была впервые разработана С. Аррениусом в 1887 г.

Электролитическая диссоциация – процесс распада молекул вещества на ионы, происходящий вследствие электростатического взаимодействия его с полярными молекулами растворителя.



Двух- и многоосновные кислоты, основания и соли проявляют способность к постепенной или ступенчатой диссоциации.



Сущность теории электролитической диссоциации

1. Электролиты при растворении в воде распадаются на ионы (диссоциируют на «+» и «-» заряженные ионы).

2. Под действием электрического тока «+» заряженные ионы движутся к катоду (катионы), «-» заряженные – к аноду (анионы).

3. Диссоциация – процесс обратимый. Противоположный процесс соединения ионов в молекулу называется ассоциацией. Между недиссоциированными молекулами и ионами электролитов устанавливается динамическое равновесие.

Механизм диссоциации

Легче всего диссоциации подвергаются соединения с ионной связью, так как они уже состоят из ионов. Молекулы воды, представ-

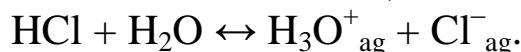
ляющие собой диполи, ориентируются вокруг «+» и «-» заряженных ионов и как бы «растаскивают» их. Аналогично диссоциируют молекулы с ковалентной связью, при этом электронная пара полностью смещается к более электроотрицательному атому.

Ионы, полученные после диссоциации, окружены молекулами растворителя, то есть *сольватированы*.

Если в качестве растворителя используется вода, то процесс взаимодействия ионов с водой называется гидратацией, а ионы, окруженные молекулами воды, гидратированы. Поэтому уравнение диссоциации правильнее записывать не как



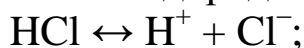
а



Ион водорода, содержащий одну или несколько молекул воды, называется ионом гидроксония (H_3O^+ , H_5O_2^+ и т.д.).

С точки зрения теории электролитической диссоциации:

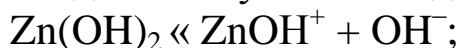
кислоты – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода



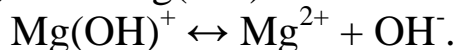
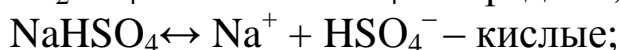
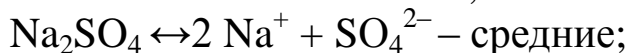
основания – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Для оснований, содержащих две и более гидроксогруппы, как и в случае многоосновных кислот, наблюдается ступенчатая диссоциация:



Соли – это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:



Количественные характеристики диссоциации

Степень диссоциации (α) – это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул в растворе (N)

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Значения α могут изменяться в пределах: $0 < \alpha < 1$ ($0 < \alpha < 100\%$).

Все электролиты по значению α принято делить на **сильные и слабые**. Это деление условно, α рассчитывается обычно для 0,1 н растворов. Обычно сильными электролитами считаются такие, у которых $\alpha > 0,3$ ($\alpha > 30\%$), слабыми – $\alpha < 0,03$ ($\alpha < 3\%$), все остальные – это электролиты средней силы ($0,03 < \alpha < 0,3$).

На степень электролитической диссоциации также влияют:

1. **Природа растворителя.** Степень диссоциации (α) возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости среды (ϵ).

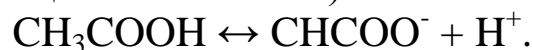
2. **Полярность и поляризуемость химической связи в соединении.**

Увеличение полярности химической связи (CH_3COOH и HNO_3) и особенно ее поляризуемости (HF и HI) способствует возрастанию степени электролитической диссоциации.

3. **Температура.** Процесс электролитической диссоциации обычно эндотермический, поэтому степень диссоциации у сильных электролитов увеличивается с повышением температуры.

4. **Концентрация раствора.** При увеличении концентрации степень диссоциации уменьшается.

5. **Добавление одноименных ионов.** Добавление к раствору слабого электролита одноименных ионов приводит к уменьшению степени диссоциации (принцип Ле Шателье).



При добавлении раствора NaCH_3COO концентрация CH_3COO^- увеличится, равновесие сместится влево, α уменьшится.

Константа диссоциации – это константа химического равновесия. Используется только для слабых электролитов, так как они диссоциируют частично, процесс обратимый, и к нему применим закон действия масс.

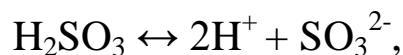
Константа диссоциации для слабых электролитов при определенных условиях – величина *постоянная*.

Для сильных электролитов констант диссоциации нет, так как они диссоциируют полностью.

Слабые электролиты. Константа диссоциации



$$K = \frac{[A^{x+}]^a [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]} .$$



$$K = \frac{[H^+]^2 [SO_3^{2-}]}{[H_2SO_3]} .$$

Взаимосвязь константы и степени диссоциации

Если обозначить концентрацию электролита, распадающегося на 2 иона, через C , то концентрация каждого из ионов будет $C\alpha$, концентрация недиссоциированных молекул ($C - C\alpha$) = $C(1 - \alpha)$, то можно получить уравнение, выражающее закон разбавления Оствальда, согласно которому степень диссоциации возрастает при уменьшении концентрации, то есть при разбавлении раствора

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C .$$

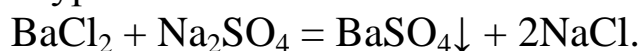
Если $\alpha \ll 1$, то $1 - \alpha \approx 1$. Тогда

$$K = \alpha^2 C ,$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} .$$

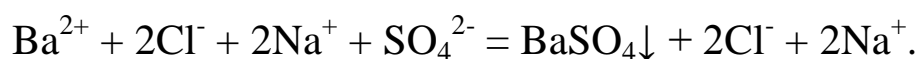
Используя теорию электролитической диссоциации, записывают все уравнения, происходящие в растворах. Все уравнения реакций, происходящих в растворах, записывают в ионной форме.

Малодиссоциирующие вещества, газообразные и выпадающие в осадок, записывают в молекулярной форме, все остальные в виде ионов. Например, запишем уравнение реакции взаимодействия $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .

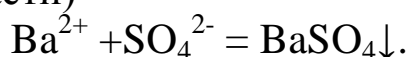
1. Молекулярное уравнение



2. Полное ионное уравнение



3. Сокращенное ионное уравнение (исключим ионы, повторяющиеся в левой и правой части)



4.4. Растворы неэлектролитов

Раствор представляет собой гомогенную систему. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Неэлектролиты – неполярные вещества. В растворе остаются в виде незаряженных молекул, поэтому растворы неэлектролитов не проводят электрический ток.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например сахарозы, а поверх него осторожно налить воды, то вначале сахароза и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахарозы и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. При этом происходит перемещение сахарозы из концентрированного раствора в разбавленный, а воды – из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится туда, где его концентрация меньше. Такой *самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется диффузией.*

Другая картина наблюдается, если два раствора разделить пористой *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество – нет. Такие перегородки существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется *осмосом.*

Процесс одностороннего переноса вещества через полупроницаемую мембрану называется осмосом. Давление, которое необходимо приложить, чтобы прекратить осмос, называется осмотическим (P).

$$P = C_M RT,$$

где C_M – концентрация;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя (закон Вант-Гоффа). Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются *изотоническими*. Позднее было установлено, что растворы электролитов имеют большее осмотическое давление, чем растворы неэлектролитов. Поэтому Вант-Гофф ввел в свое уравнение коэффициент i , в дальнейшем получивший название *изотонического коэффициента*, который учитывает увеличение числа частиц в растворе в результате электролитической диссоциации

$$P = iC_M RT.$$

Давление пара растворов. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется насыщенным. При данной температуре давление насыщенного пара над жидкостью – величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара* над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара* над раствором.

Ф.М. Раулем был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (**первый закон Рауля**): *относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества*.

$$P_0 - P / P_0 = n / n + n_0,$$

где P_0 – давление пара чистого растворителя;

P – давление пара растворителя над раствором;

$n/n + n_0$ – мольная доля растворенного вещества.

Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворителя, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. Разность между температурами кипения раствора ($T_{\text{кип}}$) и чистого растворителя ($T_{\text{кип}}^0$) называют *повышением температуры кипения раствора* ($\Delta T_{\text{кип}}$). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ($T_{\text{зам}}^0$) и раствора ($T_{\text{зам}}$) называют *понижением температуры замерзания раствора* ($\Delta T_{\text{зам}}$).

Второй закон Рауля: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0.$$

Повышение температуры кипения

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C.$$

Понижение температуры замерзания

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C,$$

где E – эбулиоскопическая константа;

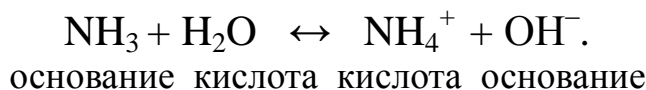
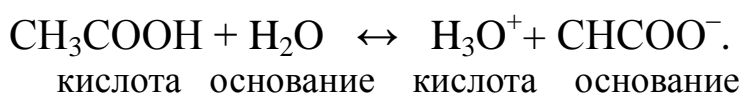
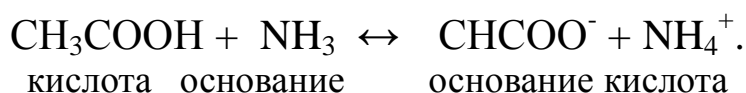
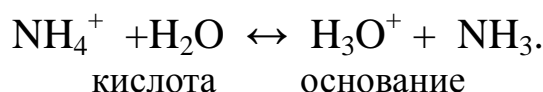
K – криоскопическая константа;

C – моляльная концентрация раствора.

4.5. Протолитическая теория Бренстеда – Лоури

Классическая теория электролитической диссоциации внесла большой вклад в развитие учения о растворах, но не смогла объяснить некоторые экспериментальные факты. Понятия «кислота» и «основание» постоянно менялись, водные растворы многих солей проявляли свойства кислот или оснований.

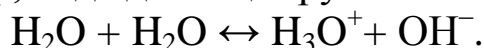
По теории Аррениуса, кислота – это соединение, которое при растворении в воде диссоциирует с образованием ионов водорода, а основание – вещество, которое диссоциирует с образованием гидроксид-ионов. Однако эти представления оказались неприемлемыми ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах HCl нельзя было обнаружить никаких ионов, в том числе и H^+ , однако металлы в этом растворе растворялись с выделением H_2 , а кислотно-основные индикаторы меняли свой цвет, то есть, несмотря на отсутствие ионов H^+ , растворы проявляли свойства кислот. Недостатки теории Аррениуса сказывались и на применении ее к водным растворам некоторых соединений. Так, например, соли слабых кислот



В протолитической теории важной характеристикой растворителя является его ионизация (диссоциация), протекающая с отщеплением протона. Частный случай протолитических реакций взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем – протолиз.

Автопротолиз воды

Амфипротные растворители в очень небольшой степени диссоциированы. Например, вода диссоциирует по схеме



Отщепляя протон, вода становится кислотой, а присоединяя протон – основанием.



Такие процессы называют реакциями автопротолиза, а константы равновесия этих реакций – константами автопротолиза.

Таким образом, теория Бренстеда – Лоури:

1) расширила круг кислот и оснований. Одно и то же вещество может быть или кислотой, или основанием (в зависимости от того, с чем оно реагирует);

2) показала, что продукты взаимодействия кислот и оснований следует рассматривать как новые кислоты и основания;

3) явилась более общей и современной теорией кислот и оснований.

4.6. Сильные электролиты в растворах.

Теория Дебая – Хюккеля

Раствор – сложная многокомпонентная система, в которой может происходить большое количество взаимодействий. По этим взаимодействиям растворы можно разделить на *идеальные* и *реальные*.

Раствор *идеальный* – нет взаимодействий между частицами раствора. Раствор *реальный* – есть взаимодействие ионов и молекул, то есть взаимное влияние электрических полей ионов.

Растворы электролитов близки к идеальным только очень разбавленные – «бесконечно разбавленные».

Концентрации ионов в растворах слабых электролитов невелики, ионы находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому действия электростатических сил между ионами, как правило, не учитываются. Для растворов сильных электролитов характерны высокие концентрации при небольших расстояниях между ионами.

Теорию сильных электролитов предложили в 1923 г. немецкий физик и химик, один из основоположников квантовой химии, Петер Дебай и голландский физик Эрих Хюккель.

Согласно этой теории, сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциированы (ионизированы), молекулы в растворах практически отсутствуют, концентрации ионов велики, ионы оказывают влияние друг на друга. В растворе каждый ион окружен противоположно заряженными частицами – так называемой ионной атмосферой. Вследствие электростатических сил уменьшается скорость движения ионов в растворе; она тем меньше, чем меньше расстояние между ионами, то есть чем выше концентрация.

Для оценки способности ионов к химическим взаимодействиям в растворах сильных электролитов ввели понятие *активности*.

Активность (*эффективная концентрация, согласно которой ион действует в химических реакциях*) является мерой отклонения свойств реального раствора от идеального

$$a_i = f_i \cdot C_i \\ a^+ = f^+ \cdot C^+; \quad a^- = f^- \cdot C^-,$$

где f – коэффициент активности.

Активность иона равна произведению его концентрации на коэффициент активности. Следовательно,

$$f_i = a_i / C_i,$$

то есть коэффициент активности – это отношение активности иона к его концентрации.

Пример. В 0,1 М растворе HCl активность ионов водорода равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто его концентрация составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности равен 0,814.

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим взаимодействиям. Если его величина меньше 1, то это означает, что движение иона в растворе замедлено. Если он равен 1, то ион действует в растворе согласно своей действительной концентрации. В этом случае $a = C$ (раствор идеальный). Однако такое наблюдается лишь в растворах слабых электролитов или в очень разбавленных растворах сильных электролитов, когда расстояния между ионами растворенного вещества достаточно велики.

Обычно для сильных электролитов активность ионов заметно отличается от их концентрации. Поэтому при точных расчетах в уравнения закона действия масс должны входить активности ионов, а не их концентрации.

Уравнение для константы химического равновесия, согласно закону действия масс, для сильных электролитов выглядит следующим образом:

$$mA + nB = pC + qD,$$

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{(f_c \cdot [C])^p \cdot (f_d \cdot [D])^q}{(f_a [A])^m \cdot (f_b [B])^n}.$$

В этом случае константа химического равновесия называется термодинамической константой. Константа равновесия, учитывающая только равновесные концентрации, называется концентрационной (реальной)

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}.$$

Константа, учитывающая только общую концентрацию вещества в растворе, называется условной

$$K_o = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n}.$$

Коэффициенты активности ионов зависят не только от концентрации сильного электролита, но и от концентраций всех посторонних ионов, присутствующих в растворе. Гилберт Ньютон Льюис (1907) ввел понятие *ионной силы* раствора электролита.

Ионная сила раствора (I) – величина, являющаяся мерой электростатического взаимодействия всех ионов в растворе, которая равна

полусумме произведений молярной концентрации (C_i) каждого иона на квадрат его заряда (z_i)

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2.$$

Пример. В растворе содержится 0,1 моль/л H_2SO_4 и 0,1 моль/л $Al_2(SO_4)_3$. Рассчитать ионную силу раствора.

С учетом полной диссоциации сильных электролитов 1 л раствора содержит 0,1+0,3 моль SO_4^{2-} , 0,2 моль H^+ и 0,2 моль Al^{3+} .

$$I = 1/2 \sum C_i \cdot z_i^2.$$

$$I = 1/2 \cdot (0,4 \cdot 4 + 0,2 \cdot 1 + 0,2 \cdot 9) = 1,8.$$

Зная ионную силу, легко можно вычислить коэффициенты активности ионов:

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot I^{\frac{1}{2}},$$

где z – заряд i -го иона; I – ионная сила раствора; A – коэффициент, рассчитанный теоретически (при 298 К и 101325 Па в водном растворе $A=0,509$). Выполняется в разбавленных растворах при $I \leq 0,01$.

Более точно для неорганических ионов

$$\lg f_i = -0,509 \cdot Z_i^2 \cdot \frac{I^{\frac{1}{2}}}{(1 + Z_i \cdot I^{\frac{1}{2}})}.$$

Это уравнение называется уравнением *Дебая – Хюккеля*.

Пример. Рассчитайте средний коэффициент активности для 0,1М раствора гидроксида натрия.

Решение. Рассчитываем ионную силу по формуле

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

$$I = \frac{1}{2} \left([Na^+] Z_{Na^+}^2 + [OH^-] Z_{OH^-}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

По формуле Дебая – Хюккеля находим коэффициент активности

$$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 Z_{Na^+} Z_{OH^-} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,5 \cdot \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,120,$$

$$f_{\pm} = 0,757.$$

Контрольные вопросы

1. Какие системы называются гомогенными, а какие гетерогенными?
2. Что такое истинный раствор?
3. Что такое концентрация раствора? Как принято ее выражать?
4. Какой раствор называется насыщенным?
5. Что называют растворимостью?
6. Какие физико-химические процессы протекают в растворах?
7. Какой процесс называют электролитической диссоциацией? Какие вещества называют электролитами, а какие – неэлектролитами?
8. Что называют степенью диссоциации электролита? Какие факторы на нее влияют?
9. Приведите примеры сильных и слабых электролитов.
10. Какая зависимость существует между константой и степенью диссоциации слабой кислоты? Выразите ее математически.
11. Какой процесс называется диффузией?
12. Какой процесс называется осмосом?
13. Приведите математическое выражение первого и второго законов Рауля.
14. Какой раствор называют идеальным, а какой реальным?
15. Что такое активность, коэффициент активности и ионная сила раствора?
16. Опишите основные положения теории Дебая – Хюккеля.
17. От каких факторов зависит коэффициент активности иона в растворе?
18. От каких факторов зависит концентрационная константа равновесия и от каких – термодинамическая?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $0^\circ C$.

Решение

Согласно закону Вант-Гоффа

$$P_{осм} = C_M RT.$$

Сначала рассчитаем молярную концентрацию раствора глюкозы:

$$C_M = 63 / (180,16 \cdot 1,4) = 0,25 \text{ (моль/л)},$$

$$P_{осм} = 0,25 \cdot 8,314 \cdot 273 = 567,4 \text{ кПа } (5,67 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

Пример 2. Определите температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Температура кипения чистого бензола $80,2^\circ C$, температура кристаллизации $-5,4^\circ C$. $K = 5,1^\circ C$. $E = 2,57^\circ C$.

Решение

Из закона Рауля следует:

$$\Delta T_{кр} = K \cdot C_m = K \cdot m(C_6H_5NO_2) \cdot 10^3 / [M(C_6H_5NO_2) \cdot m(C_6H_6)],$$

$$\Delta T_{кип} = E \cdot C_m = E \cdot m(C_6H_5NO_2) \cdot 10^3 / [M(C_6H_5NO_2) \cdot m(C_6H_6)],$$

где $m(C_6H_5NO_2)$ и $m(C_6H_6)$ – массы нитробензола и бензола, $M(C_6H_5NO_2)$ – молекулярная масса $C_6H_5NO_2$, которая равна $123,11$ г/моль. Подставляя численные значения всех величин в формулы, находим:

$$\Delta T_{кр} = (5,1 \cdot 1 \cdot 10^3) / (123,11 \cdot 10) = 4,14^\circ C,$$

$$\Delta T_{кип} = (2,57 \cdot 1 \cdot 10^3) / (123,11 \cdot 10) = 2,05^\circ C.$$

Находим температуру кипения и кристаллизации раствора:

$$T_{кип} = T_{кип}(C_6H_6) + \Delta T_{кип} = 80,2 + 2,05 = 82,25^\circ C;$$

$$T_{кр} = T_{кр}(C_6H_6) - \Delta T_{кр} = 5,4 \cdot 4,14 = 1,26^\circ C.$$

Задания для контрольной работы

141. Определите молярную массу углевода, если при растворении $0,9$ г этого вещества в 50 г воды получен раствор с температурой кипения $100,052^\circ C$. $K_s = 0,516$.

142. При растворении $2,76$ г глицерина в 200 г воды температура замерзания понизилась на $0,279^\circ C$. Определите молярную массу глицерина. $K_{к(воды)} = 1,86$.

143. Рассчитайте осмотическое давление $1M$ раствора глюкозы при $0^\circ C$.

144. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при $12^\circ C$ равно $83,14$ кПа. Определите относительную молекулярную массу сахара.

145. Осмотическое давление раствора, в 750 мл которого содержится 9 г сахара, при $12^\circ C$ равно $83,14$ кПа. Определите относительную молекулярную массу сахара.

146. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 100 г глюкозы в 1 л воды при $25^\circ C$.

147. Сколько граммов глюкозы необходимо растворить в 200 г воды ($E_{H_2O} = 0,52$ град·кг/моль) для повышения температуры кипения на $0,78^\circ C$?

148. Сколько граммов глюкозы необходимо растворить в 100 г воды ($E_{H_2O} = 0,52$ град·кг/моль) для повышения температуры кипения на $0,78^\circ\text{C}$?

149. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, раствор 9,2 г которого в 400 г воды замерзает при $-0,93^\circ\text{C}$ ($K_{H_2O} = 1,86$ град·кг/моль).

150. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 30 г глюкозы в 1 л воды при 25°C .

151. Определите молярную массу углевода, если при растворении 1,8 г этого вещества в 100 г воды получен раствор с температурой кипения $100,052^\circ\text{C}$. $K_3=0,516$.

152. При растворении 1,38 г глицерина в 100 г воды температура замерзания понизилась на $0,279^\circ\text{C}$. Определите молярную массу глицерина. $K_{K(\text{воды})}=1,86$.

153. Рассчитайте осмотическое давление $0,1\text{M}$ раствора глюкозы при 0°C .

154. Осмотическое давление раствора, в 500 мл которого содержится 6 г сахара, при 12°C равно $83,14$ кПа. Определите относительную молекулярную массу сахара.

155. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 50 г глюкозы в 500 мл воды, при 25°C .

156. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 200 г глюкозы в 2 л воды при 25°C .

157. Сколько граммов глюкозы необходимо растворить в 100 г воды ($E_{H_2O} = 0,52$ град·кг/моль) для повышения температуры кипения на $0,78^\circ\text{C}$?

158. Сколько граммов глюкозы необходимо растворить в 500 г воды ($E_{H_2O} = 0,52$ град·кг/моль) для повышения температуры кипения на $0,78^\circ\text{C}$?

159. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, раствор 4,6 г которого в 200 г воды замерзает при $-0,93^\circ\text{C}$ ($K_{H_2O} = 1,86$ град·кг/моль).

160. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 90 г глюкозы в 3 л воды, при 25°C .

161. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Ортофосфорная кислота + гидроксид бария.

162. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Серная кислота + гидроксид аммония.

163. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Серная кислота и гидроксид натрия.

164. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Серная кислота и гидроксид калия.

165. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Серная кислота и гидроксид кальция.

166. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Угольная кислота и гидроксид натрия.

167. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Угольная кислота и гидроксид калия.

168. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Угольная кислота и гидроксид аммония.

169. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Сернистая кислота и гидроксид натрия.

170. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Сернистая кислота и гидроксид калия.

171. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Азотная кислота и гидроксид алюминия.

172. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Азотная кислота и гидроксид кальция.

173. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Ортофосфорная кислота и гидроксид калия.

174. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Сероводородная кислота и гидроксид калия.

175. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Сероводородная кислота и гидроксид натрия.

176. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Хлороводородная кислота и гидроксид железа (II).

177. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Хлороводородная кислота и гидроксид алюминия.

178. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Хлороводородная кислота и гидроксид железа (III).

179. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

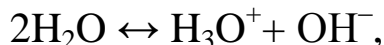
Хлороводородная кислота и гидроксид кальция.

180. Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций образования всех возможных солей из данных кислоты и основания, назовите их.

Бромоводородная кислота и гидроксид кальция.

4.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH

Вода является слабым электролитом и в очень малой степени диссоциирует на ионы



или в упрощенном виде



Вода плохо проводит электрический ток, но по величине электропроводности можно рассчитать концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в чистой воде. Было установлено, что в чистой воде при 25°C $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Константа диссоциации (константа равновесия) воды при 25°C согласно закону действия масс

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

Так как вода слабо диссоциирует на ионы, то

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_M = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ моль/л,}$$

тогда $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_W$ – ионное произведение воды.

Подставив значения концентраций ионов H^+ и OH^- , получим

$$K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Для воды и разбавленных водных растворов при постоянной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

K_W зависит от температуры и возрастает с ее увеличением.

Растворы, в которых концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы, называются ***нейтральными***.

Если концентрация H^+ больше, чем OH^- , – раствор ***кислый***, то есть $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л.

Если концентрация H^+ меньше, чем OH^- , – раствор ***щелочной***, то есть $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Если к нейтральному раствору добавить кислоты столько, чтобы ее концентрация стала, например, 10^{-5} моль/л, то

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно определить концентрацию ионов водорода в растворе, если известна концентрация гидроксид-ионов. Например,

если добавить к воде щелочи, чтобы ее концентрация стала 10^{-3} моль/л, то

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Кислотность раствора можно измерять с помощью *водородного показателя рН*.

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

где рН изменяется от 0 до 14.

Если рН = 7, – раствор нейтральный;

рН < 7 – раствор кислый;

рН > 7 – раствор щелочной.

Для растворов щелочей может применяться гидроксидный показатель рОН.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-];$$

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

Расчет рН растворов сильных протолитов

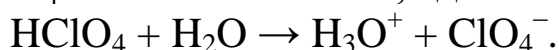
При расчете значения рН сильных кислот и щелочей используют следующие допущения:

1. Только одно вещество в растворе способно к протолизу.
2. Частица такого вещества присоединяет или отдает только один протон.
3. Протолиз идет необратимо и на 100%.
4. Влиянием ионной силы можно пренебречь.
5. Концентрация протолита высока по сравнению с концентрацией продуктов автопротолиза.

Только при соблюдении всех этих условий

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{кисл}} = \text{p}C_{\text{кисл}}.$$

Например: HClO_4 – сильная кислота, одноосновная



Если протолиз (диссоциация) идет на 100%

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{к-ты}}; \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}.$$

В водном растворе сильного основания:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{W}} / [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} / C_{\text{осн}} = 10^{-14} / C_{\text{осн}}.$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}.$$

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

Например:

1. Рассчитаем рН 0,01 М раствора КОН.

$$pH = 14 - pC_{\text{KOH}} = 14 + \lg 0,01 = 14 - 2 = 12.$$

2. Рассчитаем pH 0,01 М раствора HCl.

Так как HCl является сильной кислотой, для расчета pH воспользуемся формулой

$$[H_3O^+] = [H^+] = C_{\text{к-ты}} = 0,01M,$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0,01 = 2.$$

Расчет pH растворов слабых протолитов

Для слабой одноосновной кислоты, диссоциирующей по схеме



константа диссоциации равна

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Поскольку $[H^+] = [A^-]$, а $[HA] = C_{\text{кисл}}$, так как кислота диссоциирует слабо, получаем

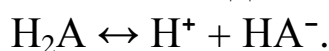
$$pH = -\lg \sqrt{K_a C_k} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_k.$$

Пример. Рассчитайте pH 0,1 М раствора уксусной кислоты.

Поскольку степень диссоциации 0,1 М раствора CH_3COOH мала, можно считать, что $[CH_3COOH] = C_{\text{кисл}} = 0,1$ моль/л, то

$$pH = -\lg \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-1}} = 2,88.$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Каждой ступени отвечает своя константа диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

Эти кислоты соответственно имеют несколько значений $K_{\text{дисс}}$. Обычно $K_1 \gg K_2$ в 100 и более раз, поэтому основная диссоциация про-

текает по первой ступени, и рН вычисляют по формуле, приведенной выше.

Для слабого основания, диссоциирующего по схеме



константа диссоциации равна

$$K_b = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]}.$$

Поскольку $[Kt^+] = [OH^-]$; а $[KOH] = C_{осн}$, так как основание диссоциирует слабо, получаем

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-lg\sqrt{K_b C_{осн}}),$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}lgC_{осн}.$$

Пример. Рассчитайте рН 0,1 М раствора гидроксида аммония.

Степень диссоциации 0,1 М раствора $\alpha < 5\%$, следовательно, $[NH_4OH] = C_{осн} = 0,1$ моль/л, тогда

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{NH_4OH} + \frac{1}{2}lgC_{NH_4OH};$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2} \cdot (-1) = 11,12.$$

Слабые основания, содержащие несколько гидроксогрупп, диссоциируют ступенчато:



Так же, как и многоосновные кислоты, они имеют несколько значений $K_{дисс}$ и для расчета рН их растворов используются те же допущения, что и для расчета рН кислот.

Для амфолитов расчет рН производят по формуле

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}).$$

Пример. Рассчитайте рН 0,1 М водного раствора NH_4NO_2 . NH_4^+ – кислота; NO_2^- – основание

$$pK_a(HNO_2) = 3,16.$$

$$pK_a(NH_4^+) = 14 - pK_b(NH_3) = 14 - 4,76 = 9,24.$$

$$pH = 0,5 \cdot (3,16 + 9,24) = 6,20.$$

Для определения рН растворов используют **кисотно-основные индикаторы** – вещества, изменяющие окраску в зависимости от среды растворов. Индикаторы бывают:

1) щелочные – фенолфталеин (в кислой и нейтральной среде бесцветный, в щелочной – малиновый);

2) кислотные – лакмус (в кислой среде красный, в щелочной и нейтральной – синий); метиловый оранжевый (в кислой среде красный, в щелочной – желтый).

Сами индикаторы являются слабыми кислотами, их окраска обусловлена диссоциацией их молекул, то есть наличием аниона.

Теория действия индикаторов связана с теорией электролитической диссоциации.

Кисотно-основные индикаторы сами являются слабыми кислотами или основаниями и в растворах диссоциируют



Молекулярная и ионная формы индикатора имеют разную окраску. При добавлении щелочи равновесие смещается вправо



а при добавлении кислоты – влево (принцип Ле Шателье).

Значение рН в природе, производстве и жизни человека

1. Все технологические процессы протекают при строго определенном значении рН.

2. Почвы имеют определенное значение рН. Отклонение рН от нормы губительно для растений.

3. рН крови имеет строго определенное значение (7,36), и отклонение его на 0,5 губительно для человека и животных.

4. Процессы пищеварения и обмена в живых организмах осуществляются при определенном значении рН.

5. рН широко используют при биохимических исследованиях, в клинической и фармакологической практике для характеристики кислотно-щелочных свойств биологических сред и препаратов; рН физиологических жидкостей варьирует в широких пределах (табл.).

Значения рН для физиологических жидкостей человека

Жидкость	Возможные колебания рН
Желудочный сок	0,9-2,0
Моча	5,0-6,5
Слюна	5,6-7,9
Желчь печеночная	6,2-8,5
Кровь (плазма)	7,25-7,44
Пот	4,2-7,8
Спинномозговая жидкость	7,4-7,8
Слезная жидкость	7,6-7,8
Панкреатический сок	8,6-9,0

Контрольные вопросы

1. Запишите выражение для ионного произведения воды.
2. Что характеризует водородный показатель рН?
3. Как рассчитывается рН разбавленных растворов сильных и слабых кислот и оснований?
4. Какие вещества называются кислотно-основными индикаторами? Для чего они используются?
5. Чем объясняется изменение окраски кислотно-основных индикаторов?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Рассчитать рН 0,01М раствора хлороводородной кислоты.

Решение. Так как HCl является сильной кислотой, для расчета рН воспользуемся формулой

$$\begin{aligned}[\text{H}^+] &= C_{\text{HCl}} = 0,01\text{M}, \\ \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-2}, \\ \text{pH} &= 2.\end{aligned}$$

Пример 2. Рассчитать рН 0,01М раствора гидроксида натрия.

Решение. Поскольку имеем раствор сильного основания, то

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 10^{-2}\text{M},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12},$$

$$\text{pH} = 12.$$

Подобные расчеты можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Так, протонами, образующимися при диссоциации воды, можно пренебречь в сравнительно концентрированных растворах кислот ($C \geq 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$), при меньшей же концентрации кислоты диссоциацию воды следует учитывать. Аналогичные рассуждения используют при вычислении pH растворов оснований.

Пример 3. Рассчитать pH 0,1M раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку степень диссоциации 0,1M раствора мала, то можно считать, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,10 \text{M}, \text{ тогда}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K^a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{M},$$

$$\text{pH} = 2,88.$$

Пример 4. Рассчитать pH 0,1M раствора гидроксида аммония.

Решение. Степень диссоциации 0,1M раствора NH_4OH мала, это слабое основание, следовательно

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{M},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K^b_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}} = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{M},$$

$$\text{pH} = 11,12.$$

Задания для контрольной работы

181–195. Рассчитайте pH в водных растворах.

181. 0,02M раствор уксусной кислоты, $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$.

182. 0,1M раствор HCl.

183. 10^{-3} M раствор HCl.

184. 10^{-2} M раствор HCl.

185. 0,1M раствор KOH.

186. 10^{-3} M раствор KOH.

187. 10^{-2} М раствор КОН.
188. 0,2М раствор гидроксида аммония, $pK_{NH_4OH} = 4,76$.
189. 0,01М раствор гидроксида аммония, $pK_{NH_4OH} = 4,76$.
190. 0,01М раствор муравьиной кислоты, $pK_{HCOOH} = 3,75$.
191. 0,1М раствор уксусной кислоты, $pK_{CH_3COOH} = 4,75$.
192. 10^{-4} М раствор NaOH.
193. 10^{-4} М раствор HCl.
194. 10^{-3} М раствор NaOH.
195. 10^{-3} М раствор уксусной кислоты, $pK_{CH_3COOH} = 4,75$.

4.8. Буферные растворы

Во многих случаях аналитические реакции проводятся при определенном значении рН раствора. Для создания среды с определенным значением рН и для поддержания его неизменным во время прохождения реакции используют буферные растворы.

Буферными растворами называются такие растворы, в которых концентрация ионов водорода (рН) не изменяется при их разбавлении, а также при добавлении к ним небольших количеств кислоты или щелочи.

Буферная система, как правило, представляет собой сопряженную пару.

Кислотно-основные (протолитические) буферные системы:

- 1) слабая кислота и ее соль ($CH_3COOH + CH_3COO^-$) – кислотная;
- 2) слабое основание и его соль ($NH_3 + NH_4^+$) – основная;
- 3) индивидуальные химические соединения ($KH_2PO_4 + K_2HPO_4$) – кислотная;
- 4) индивидуальная соль, в водном растворе которой образуется сопряженная пара $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура).

Буферные растворы называют по названию катиона или аниона: ацетатный, боратный и т.д.

В *протолитических буферных системах* в общем случае компонентами являются донор протона и акцептор протона, представляющие собой сопряженную кислотно-основную пару. В качестве *донора протонов* выступает слабая кислота (CH_3COOH , H_2CO_3) или сопряженная кислота слабого основания (NH_4^+).

Акцептором протона в первом случае является анион слабой кислоты (CH_3COO^- , HCO_3^-), а во втором – слабое основание ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Состав протолитической буферной системы выражают формулами ее компонентов, причем вначале указывают формулу акцептора протона, а затем донора протона, разделяя их запятой.

Ацетатная буферная система: CH_3COO^- , CH_3COOH .

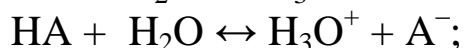
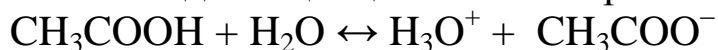
Гидрокарбонатная буферная система: HCO_3^- , H_2CO_3 .

Аммиачная буферная система: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4^+ .

Кислотная буферная система, содержащая слабую кислоту (донор протона) и соль этой кислоты (акцептор протона): CH_3COO^- , CH_3COOH ; HCO_3^- , H_2CO_3 .

В системе происходят два процесса:

- один обратимый – диссоциация слабого протолита

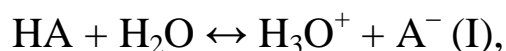


- другой необратимый – диссоциация соли



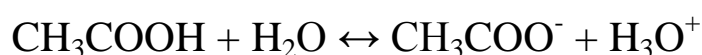
С точки зрения теории Бренстеда – Лоури между компонентами буферной системы и растворителем возможны взаимодействия, в результате которых образуются исходные компоненты буферной системы.

Таким образом, поддерживается относительное постоянство их концентраций



В результате этих процессов образуется *акцептор* протона ацетат-ион (CH_3COO^-), концентрация которого в растворе определяется в основном концентрацией соли CH_3COONa , так как образование аниона за счет диссоциации слабой кислоты в присутствии ее соли очень незначительно.

pH буферного раствора легко рассчитать, если известна концентрация обоих компонентов. Это легко сделать из выражения для константы диссоциации уксусной кислоты.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]},$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A]};$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A]}{[HA]}.$$

Присутствие в растворе соли уксусной кислоты подавляет диссоциацию уксусной кислоты.

$$[HA] \approx C_{\text{кисл}}, \quad [A] \approx C_{\text{осн}}.$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}.$$

Так как CH_3COOH – слабая кислота, то $[CH_3COOH] = C_{\text{кисл}}$, а CH_3COONa – сильный электролит, то $[CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}$. Тогда

$$[H^+] = K_a \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}},$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Пример 1. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,10 М ацетата натрия.

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}};$$

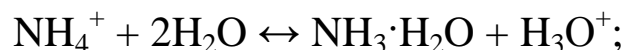
$$pH = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,1) = -(-5+0,24) + 0 = 4,76.$$

Пример 2. Рассчитайте pH буферного раствора, состоящего из 0,10 М уксусной кислоты и 0,01 М ацетата натрия.

$$pH = -\lg 1,75 \cdot 10^{-5} + \lg(0,01/0,1) = 4,76 + \lg 0,1 = 4,76 - 1 = 3,76.$$

Основными буферными растворами называют растворы, содержащие слабое основание (акцептор протона) и соль этого основания (донор протона). Например, аммиачный буферный раствор – $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4Cl .

В данной системе также протекают два процесса:
обратимый



необратимый



Концентрация катионов NH_4^+ (доноров протонов – кислоты) в аммиачном буфере определяется в основном концентрацией соли NH_4Cl .

Величина рН основного буферного раствора зависит от величины $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+)$, сопряженной кислоты основания NH_3 .

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Или в общем виде

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{основания}]}{[\text{соли}]}$$

Пример 3. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0,10 М аммиака и 0,20 М хлорида аммония.

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 1,76 \cdot 10^{-5} + \lg(0,1/0,2) = 14 + (-5 + 0,245) - 0,301 = 8,95.$$

Механизм действия буферных растворов

При разбавлении буферных растворов концентрации всех компонентов уменьшаются. Но так как они изменяются одинаково, то их отношение остается неизменным.

Величина константы диссоциации слабого электролита не изменяется при уменьшении концентрации раствора. Поэтому рН буферного раствора, согласно уравнению Гендерсона – Хассельбаха, при разбавлении раствора не меняется.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}$$

Если известна концентрация кислоты и соли (например, 0,1 М), то можно рассчитать рН.

Для CH_3COOH константа диссоциации равна $1,86 \cdot 10^{-5}$.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{0,1}{0,1}$$

$$\text{pH} = 4,73.$$

Если буфер разбавить в 10 раз, то рН не изменится.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{0,01}{0,01}$$

$$\text{pH} = 4,73.$$

То же будет, если разбавить в 100 раз.

В действительности это наблюдается до тех пор, пока концентрация компонентов буферных растворов *не станет меньше 0,01 моль/л.*

Добавления небольших количеств сильной кислоты или щелочи в буферный раствор моментально вызывает *защитную реакцию* протолитической буферной системы по поддержанию постоянного значения рН среды.

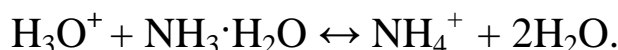
Это происходит за счет *связывания добавляемых ионов H^+ или OH^-* соответствующими компонентами буферной системы с образованием малодиссоциирующих соединений.

H_3O^+ связываются акцептором протона буферной системы:

- *ацетатная система*



- *аммиачная система*



При добавлении сильных протолитов с ними реагирует один из компонентов буферного раствора, в результате вместо сильной кислоты в растворе образуется эквивалентное количество слабой кислоты, вместо сильного основания – слабое. рН меняется, но незначительно.

Буферная емкость (π) – число моль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу.

$$\pi = dC_{осн}/dpH$$

(при добавлении сильного основания);

$$\pi = -dC_{кисл}/dpH$$

(при добавлении сильной кислоты).

Расчет буферной емкости проводят по формуле

$$\pi = 2,3C_{кисл}C_{осн}/(C_{кисл} + C_{осн}).$$

Буферная емкость тем больше, чем больше концентрация кислоты и соли или щелочи и соли, она максимальна, когда концентрации компонентов равны, тогда

$$\lg \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}} = 0, \quad \text{а } pH = pK.$$

В этом случае рН изменится на 1 при изменении концентрации кислоты или соли в 10 раз. То же происходит и с основными буферными растворами. Чаще всего для приготовления буферных растворов используют концентрации компонентов 0,1 М. Буферное дейст-

вие прекращается, когда один из компонентов израсходован более чем на 90 %.

Пример. Найти pH раствора, полученного при смешивании равных объемов 1 М раствора аммиака и 0,75 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Как изменится pH при добавлении к 1 л такого раствора 50 мл 0,2 М раствора HCl?

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}};$$

$$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 14 - \text{pK}_b(\text{NH}_3) = 14 - 4,76 = 9,24.$$

Смешали растворы, объем увеличился вдвое, а концентрации уменьшились вдвое: $C_{\text{осн}} = 0,5$ моль/л;

$$C_{\text{кисл}} = C(\text{NH}_4^+) = 2C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,75/2 = 0,75 \text{ моль /л};$$

$$\text{pH} = 9,24 + \lg(0,5/0,75) = 9,07.$$

После добавления кислоты

$$\text{pH} = 9,24 + \lg(0,5-0,01)/(0,75+0,01) = 9,05.$$

Значение буферных растворов

1. Все технологические процессы протекают при строго определенном значении pH, которое контролируется при помощи буферных растворов.

2. Буферными свойствами обладают почвы. Почвы имеют определенное значение pH, которое можно контролировать внесением соответствующих удобрений. Отклонение pH от нормы губительно для растений.

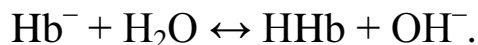
3. Буферными свойствами обладают все физиологические растворы. pH крови регулируется содержанием в ней ацетатных, фосфатных, карбонатных буферных систем, а также систем из белков и аминокислот, обладающих таким же действием.

Кисотно-щелочное равновесие и главные буферные системы в организме человека

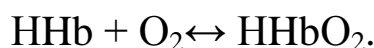
1. Гидрокарбонатная буферная система – характеризует равновесие молекул слабой угольной кислоты H_2CO_3 и гидрокарбонат-иона HCO_3^- . В организме H_2CO_3 образуется в результате гидратации (взаимодействия с H_2O) CO_2 – продукта окисления углеводов, белков и жиров.

2. Фосфатная буферная система (фосфорная кислота и ее соль) характеризует равновесие между гидрофосфат- (HPO_4^{2-}) и дигидрофосфат-ионами (H_2PO_4^-).

3. Буферная система оксигемоглобин – гемоглобин, на долю которой приходится около 75 % буферной емкости крови, характеризует равновесие между ионами гемоглобина Hb^- и самим гемоглобином HHb , являющимся очень слабой кислотой.



Оксигемоглобин HHbO_2 получается при взаимодействии гемоглобина с кислородом.



Это тоже слабая кислота.



Ионы HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Hb^- и HbO_2^- , будучи анионами слабых кислот являются по теории Брестеда – Лоури, основаниями, то есть активно присоединяют H^+ . Поэтому если в кровь, например, поступают сильные кислоты, то часть ионов H^+ связывается с этими анионами, рН не изменяется. Например



Таким образом, благодаря буферному действию вышеуказанных систем, рН крови практически не изменяется, несмотря на поступление в нее значительного количества сильных кислот.

Контрольные вопросы

1. Какие растворы называют буферными?
2. Какие буферные системы вам известны?
3. Опишите механизм действия буферных растворов.
4. По каким формулам рассчитывают рН буферных растворов?
5. Что такое буферная емкость? Чем она характеризуется?
6. В чем заключается значение буферных растворов?
7. Объясните, почему буферные растворы незначительно изменяют концентрацию ионов водорода при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей.
8. Определите концентрацию ионов водорода и рН буферного раствора указанного ниже состава



Лабораторная работа

Электролитическая диссоциация

Реактивы:

карбонат кальция (мел);
цинк, кусочки;
раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
разбавленный раствор соляной кислоты HCl ;
раствор уксусной кислоты CH_3COOH , 2 н.;
раствор гидроксида аммония NH_4OH ;
раствор хлорида аммония NH_4Cl ;
кристаллы хлорида аммония;
раствор ацетата натрия CH_3COONa ;
раствор серной кислоты, 2 н.;
раствор гидроксида калия или натрия;
раствор хлорида цинка ZnCl_2 ;
метиловый оранжевый;
фенолфталеин;
лакмус.

Оборудование:

бюретки или мерные цилиндры на 10 мл;
плитка;
асбестовая сетка;
водяная баня.

Цель. Изучение свойств растворов электролитов.

Опыт № 1. Свойства индикаторов

Индикаторы – это вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. По изменению окраски индикатора можно судить о среде раствора.

В три пробирки налейте по 2 мл: в одну – раствора кислоты, во вторую – раствора щелочи и в третью – дистиллированной воды и прибавьте по 1–2 капли фенолфталеина. Такой же опыт проделайте с метиловым оранжевым и лакмусом. Результаты занесите в таблицу.

Индикатор	Среда раствора		
	кислая	нейтральная	щелочная
Фенолфталеин			
Метиловый оранжевый			
Лакмус			

Опыт № 2. Сравнение химической активности сильных и слабых электролитов

В пробирку отмерьте из бюретки или при помощи мерного цилиндра 5 мл 0,1н. раствора соляной кислоты HCl , в другую – столько же 0,1н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH . Опустите в обе пробирки одновременно по одинаковому кусочку цинка. Отметьте наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакций.

В две пробирки поместите одинаковое количество мела и прилейте одновременно в одну из них 1 мл 2 н. раствора соляной кислоты HCl , а в другую – такой же объем 2 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH . Отметьте наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакций.

Опыт № 3. Влияние одноименного иона на степень диссоциации

Налейте в две пробирки по 1–2 мл 0,1 н. раствора гидроксида аммония NH_4OH , добавьте в обе пробирки по 1–2 капли фенолфталеина. Затем в одну из пробирок внесите несколько кристалликов хлорида аммония NH_4Cl . Сравните интенсивность окраски полученных систем.

Налейте в две пробирки по 1–2 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты, добавьте в обе пробирки по 1–2 капли метилового оранжевого. Затем в одну из пробирок добавьте несколько капель раствора ацетата натрия CH_3COONa . Сравните интенсивность окраски полученных систем.

Объясните причину смещения химического равновесия.

Опыт № 4. Реакции, идущие с образованием слабого электролита

В пробирку с 1–2 мл раствора ацетата натрия добавьте несколько капель раствора серной кислоты. Полученную систему перемешайте и слегка подогрейте на водяной бане. Отметьте появление характерного запаха.

В пробирку с 1–2 мл раствора хлорида аммония добавьте несколько капель раствора щелочи. Полученную систему перемешайте и слегка подогрейте на водяной бане. Отметьте появление характерного запаха. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт № 5. Реакции, идущие с образованием газа

К 2–3 мл раствора карбоната натрия добавьте несколько капель серной кислоты и наблюдайте выделение газа. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт № 6. Смещение равновесия в растворах амфотерных электролитов

Электролиты, которые при диссоциации образуют и ионы водорода, и гидроксид-ионы, называются амфотерными электролитами.

В пробирку внесите 3–4 мл раствора хлорида цинка $ZnCl_2$ и по каплям прибавьте раствор щелочи до появления осадка. Раствор с выпавшим осадком разделите на две части. К одной из них прилейте раствор соляной кислоты, а к другой – избыток раствора щелочи. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Вопросы к защите работы

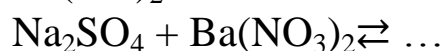
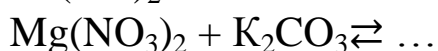
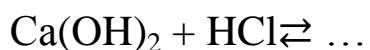
1. Дайте определение понятиям: электролит, неэлектролит, катион, анион, электролитическая диссоциация, степень диссоциации, константа диссоциации.

2. От каких факторов зависит величина степени диссоциации и как ее увеличить?

3. Как электролиты классифицируют по величине степени диссоциации? Какие электролиты называют сильными, а какие – слабыми?

4. От каких факторов зависит величина константы диссоциации электролита? Как связаны между собой константа диссоциации электролита и степень диссоциации?

5. Допишите молекулярные и напишите ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



4.9. Гидролиз солей

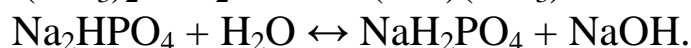
Опыт показывает, что растворы солей имеют кислую, щелочную или нейтральную среду, хотя в своем составе соли не содержат ни водородных, ни гидроксид-ионов. Объясняется это взаимодействием солей с водой.

Реакции взаимодействия солей с водой, приводящие к образованию слабого электролита и изменению рН раствора, называются реакциями гидролиза.

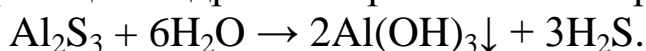
Гидролиз – это химическая реакция ионного обмена между водой и растворенным в ней веществом с образованием слабого электролита.

В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название *сольволиза*.

В большинстве случаев гидролиз сопровождается изменением рН раствора. Большинство реакций гидролиза обратимые:



Некоторые реакции гидролиза протекают необратимо



Причиной гидролиза является взаимодействие ионов соли с молекулами воды с образованием малодиссоциированных соединений или ионов.

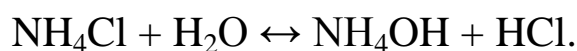
Способность солей подвергаться гидролизу зависит от двух факторов:

- 1) свойств ионов, образующих соль;
- 2) внешних факторов.

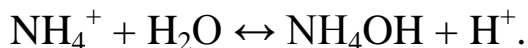
Все соли по способности к гидролизу можно разделить на четыре типа.

1. **Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты.** Например, LiBr , K_2SO_4 , NaClO_4 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ гидролизу не подвергаются ($\text{pH} = 7$).

2. **Соли слабого основания и сильной кислоты** гидролизуются по катиону



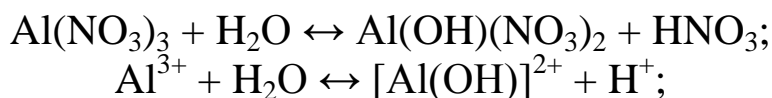
В ионной форме



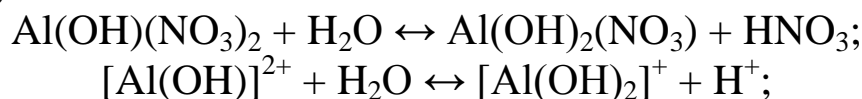
При гидролизе по катиону реакция раствора кислая $\text{pH} < 7$.

Гидролиз солей, образованных многовалентным катионом, протекает ступенчато, через стадии образования основных солей:

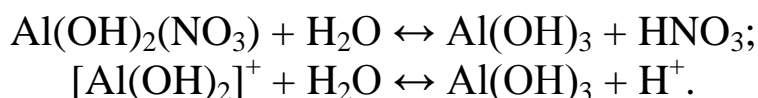
1-я ступень



2-я ступень



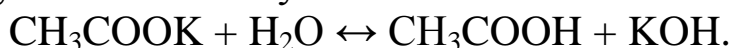
3-я ступень



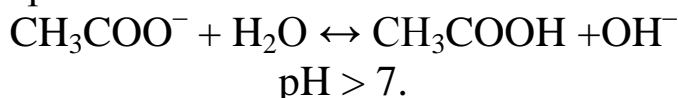
Гидролиз протекает достаточно сильно по первой ступени, слабо – по второй, совсем слабо – по третьей ступени.

Более полному гидролизу способствует разбавление раствора и повышение температуры.

3. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются по аниону

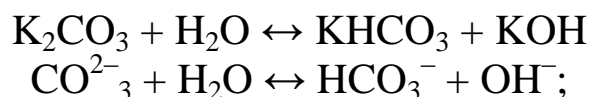


В ионной форме

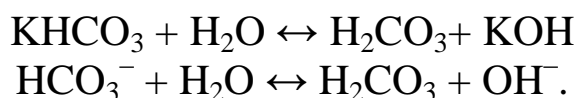


Соли многоосновных кислот гидролизуются ступенчато (с образованием кислых солей):

1-я ступень

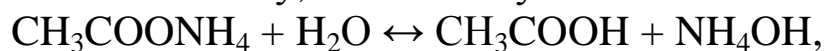


2-я ступень

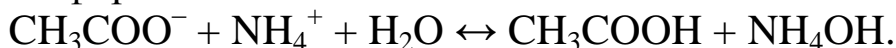


Первая ступень гидролиза протекает достаточно сильно, а вторая слабо, о чем свидетельствует pH раствора карбоната и гидрокарбоната калия (лишь при сильном разбавлении и нагревании следует учитывать гидролиз образующейся кислой соли).

4. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону, и по аниону

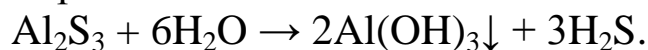


или в ионной форме



Гидролиз таких солей протекает очень сильно. Среда раствора в этом случае зависит от сравнительной силы основания и кислоты. Если K_b (основания) $> K_a$ (кислоты), то $pH > 7$; если $K_b < K_a$, то $pH < 7$.

В случае гидролиза CH_3COONH_4 : $K_b(NH_4OH) = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \cdot 10^{-5}$, поэтому среда водного раствора этой соли будет слабощелочной, почти нейтральной ($pH = 7-8$). Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимыми или неустойчивыми, а также разлагаются с образованием летучих продуктов, то в этом случае гидролиз соли протекает необратимо



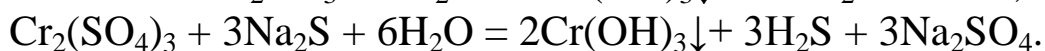
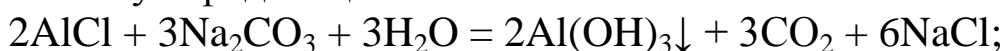
Поэтому сульфид алюминия не может существовать в виде водных растворов и должен храниться в герметических сосудах, исключая попадание влаги. Практически не гидролизуются труднорастворимые соли ($CaCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$) из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах этих солей.

Реакции обмена, сопровождаемые гидролизом

К числу таких реакций относится взаимодействие солей катионов со степенью окисления «2+» (кроме Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) с водными растворами карбонатов натрия или калия, сопровождающееся образованием осадков менее растворимых основных карбонатов



реакции взаимодействия солей Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов



Количественные характеристики реакции гидролиза

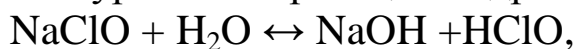
Степень гидролиза ($\alpha_{гидр}$) – отношение числа гидролизованных молекул (концентрации гидролизованной части) к общему числу растворенных молекул (к общей концентрации соли)

$$\alpha_{гидр} = (C_{гидр} / C_{раств}) \cdot 100 \%$$

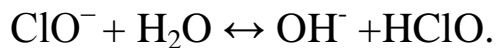
$\alpha_{гидр}$ зависит от природы растворенного вещества, от концентрации (чем меньше концентрация, тем больше α), от температуры (с повышением температуры степень гидролиза возрастает).

Константа гидролиза

Соль гипохлорит натрия образована сильным основанием и слабой кислотой. Запишем уравнение реакции гидролиза



в ионной форме



Константа равновесия данной обратимой реакции равна

$$K_p = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Поскольку вода очень слабый электролит, ее равновесную концентрацию можно считать константой. В результате перемножения двух констант получается новая константа – константа гидролиза соли.

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_\Gamma.$$

Если применить выражение константы диссоциации воды

$$K = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] \text{ и } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w,$$

тогда $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$.

Константа диссоциации HClO равна

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]}.$$

Запишем выражение для константы гидролиза

$$K_\Gamma = \frac{[\text{HClO}]K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]};$$

$$K_\Gamma = \frac{K_w}{K_{\text{дисHClO}}}.$$

В общем случае:

- при гидролизе по аниону $K_\Gamma = \frac{K_w}{K_a}$;
- при гидролизе по катиону $K_\Gamma = \frac{K_w}{K_b}$;
- при гидролизе по катиону и аниону $K_\Gamma = \frac{K_w}{K_a K_b}$.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением

$$\alpha_{\text{гидр.}} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C}}$$

Расчет pH гидролизующихся солей

1. Гидролиз по аниону

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

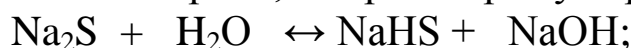
2. Гидролиз по катиону

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

3. Гидролиз по катиону и аниону

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{a(кисл)}} - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{b(осн)}}$$

Пример 1. Рассчитать pH 0,1 М раствора сульфида натрия.

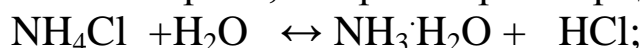


$$K_{\text{a}}^{\text{I}} = 1,1 \cdot 10^{-7}; \text{pK}^{\text{I}} = 6,96;$$

$$K_{\text{a}}^{\text{II}} = 1 \cdot 10^{-14}; \text{pK}^{\text{II}} = 14;$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 7 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 13,5.$$

Пример 2. Рассчитать pH 0,1 М раствора хлорида аммония.



$$K_{\text{b}} = 1,8 \cdot 10^{-5}; \text{pK} = 4,75;$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 - 2,38 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 5,12.$$

Пример 3. Рассчитать pH 0,01 М водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

$$\text{pH} \approx 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{a(кисл)}} - \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{b(осн)}}$$

$$\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76; \quad \text{pK}(\text{NH}_3) = 4,75.$$

Решение

$$\text{pH} = 7 + 2,38 - 2,38 = 7,0.$$

Значение гидролиза

В широком смысле слова *гидролиз* – это процесс обменного разложения между различными веществами и водой.

Гидролизу подвергаются не только соли, но и различные вещества.

1. В живых организмах происходит гидролиз белков, полисахаридов и других органических веществ.

2. Состав и функция крови обусловлены гидролизом солей, растворенных в плазме.

3. На процессе гидролиза основаны важные химические производства – гидролиз древесины, осахаривание крахмала, получение мыла и т.д.

4. Гидролиз древесины и другого непищевого сырья (хлопковая шелуха, солома, подсолнечная лузга) приводит к образованию ряда ценных продуктов (этилового спирта, глюкозы, дрожжей).

5. Гидролиз солей применяют для очистки воды и уменьшения ее жесткости.

6. Гидролиз минералов – алюмосиликатов – приводит к разрушению горных пород.

Устранить гидролиз можно подкислением или подщелачиванием раствора.

Для того чтобы растворы не подвергались гидролизу, их нужно хранить более концентрированными и при низких температурах.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют реакциями гидролиза?
2. Что такое степень гидролиза и константа гидролиза солей?
3. Напишите уравнения гидролиза солей: сульфата аммония, хлорида меди, карбоната натрия. Покажите ступенчатый характер гидролиза.
4. Какие факторы оказывают влияние на гидролиз солей?
5. По каким формулам рассчитывают рН гидролизующихся солей?
6. В чем заключается положительное и отрицательное значение гидролиза?
7. Укажите способы усиления и подавления гидролиза солей.

Задания для контрольной работы

196–209. Укажите, какие из приведенных ниже соединений в водном растворе подвергаются гидролизу. Напишите уравнения реакций гидролиза и укажите среду раствора. Укажите способы усиления и подавления гидролиза этих веществ.

Рассчитайте рН 0,01М растворов солей, указанных знаком *.

196. K_2S^*

197. $FeCl_3$

- | | | | |
|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|
| | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$ |
| | NaCl | | KNO_3 |
| 198. | $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ | 199. | Na_2CO_3^* |
| | BaCl_2 | | SbCl_3 |
| | KCN^* | | K_2SO_4 |
| 200. | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$ | 201. | $(\text{NH}_4)_2\text{S}^*$ |
| | KBr | | Na_2SO_4 |
| | CrCl_3 | | CH_3COOK |
| 202. | SbCl_3 | 203. | $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ |
| | KCl | | NH_4Cl^* |
| | $\text{CH}_3\text{COONH}_4^*$ | | NaNO_3 |
| 204. | SnCl_2 | 205. | BiCl_3 |
| | Na_2S^* | | NaBr |
| | K_2SO_4 | | $\text{CH}_3\text{COONa}^*$ |
| 206. | KCN^* | 207. | KBr |
| | SbCl_3 | | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| | NaCl | | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$ |
| 208. | BaCl_2 | 209. | K_2S^* |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{S}^*$ | | FeCl_3 |
| | CuSO_4 | | Na_2CO_3 |

Лабораторная работа Гидролиз солей

Реактивы:

раствор карбоната натрия Na_2CO_3 ;
 раствор сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
 раствор хлорида натрия;
 раствор ацетата натрия CH_3COONa ;

раствор нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$;
раствора сульфита натрия Na_2SO_3 ;
метиловый оранжевый;
фенолфталеин;
лакмус.

Оборудование:

бюретки или мерные цилиндры на 10 мл;
плитка;
асбестовая сетка;
водяная баня.

Цель. Изучить типы гидролиза и влияние различных факторов на полноту гидролиза.

Опыт № 1. Типы гидролиза солей

В пробирку налейте 1–2 мл раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и 1–2 капли фенолфталеина. Определите среду раствора. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном виде, учитывая, каким основанием и кислотой образована соль.

В пробирку налейте 1–2 мл раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 1–2 капли метилового оранжевого. Определите среду раствора. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном виде, учитывая, каким основанием и кислотой образована соль.

В три пробирки налейте по 1–2 мл раствора хлорида натрия и исследуйте среду индикаторами: фенолфталеином, метиловым оранжевым и лакмусом. Определите среду раствора и объясните наблюдаемое.

Опыт № 2. Влияние температуры на степень гидролиза

В пробирку налейте 2–3 мл раствора ацетата натрия CH_3COONa и 1–2 капли раствора фенолфталеина. Нагрейте полученный раствор до кипения. Обратите внимание на изменение интенсивности окраски раствора. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной формах.

Опыт № 3. Влияние концентрации на степень гидролиза

Налейте в пробирку 1 мл раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и разбавьте его водой в 5–6 раз. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионной форм

мах, учитывая, что в осадок выпадает основная соль висмута $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

Опыт № 4. Влияние силы электролитов, образующих соль, на степень ее гидролиза

В две пробирки налейте по 1–2 мл раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и карбоната натрия Na_2CO_3 . В обе пробирки прибавьте по 1–2 капли фенолфталеина. Обратите внимание на различную интенсивность окраски индикатора. Объясните наблюдаемое явление, сравнивая константы диссоциации сернистой и угольной кислот. Напишите уравнения реакции гидролиза в молекулярной и ионной формах.

Опыт № 5. Полный (необратимый) гидролиз

К 1–2 мл раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прилейте приблизительно такой же объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Обратите внимание на образование осадка и выделение газа. Объясните наблюдаемое явление, написав уравнение реакции с участием воды.

Вопросы к защите работы

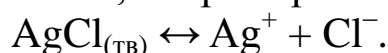
1. Какой процесс называют гидролизом?
2. Что понимают под степенью гидролиза? От каких факторов зависит ее величина?
3. Типы гидролиза. Какие соли подвергаются гидролизу?
4. В каких случаях гидролиз протекает ступенчато? Какие соли при этом образуются?
5. Как влияют на глубину гидролиза концентрация и температура раствора?

Глава 5. РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Равновесие, в котором находится система, состоящая более чем из одной фазы, называется *гетерогенным равновесием*.

Произведение растворимости

Если малорастворимое вещество погрузить в воду, то между твердой фазой и насыщенным раствором этого вещества устанавливается динамическое равновесие, например:



Применяя к этому уравнению закон действия масс, получим выражение для константы равновесия

$$K_{\text{равн}}^T = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \cdot \frac{f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{AgCl}}},$$

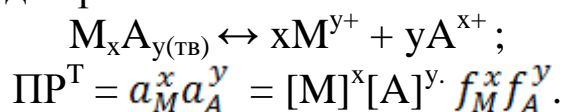
где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ – равновесные концентрации ионов, a_{Ag^+} и a_{Cl^-} – активности ионов в момент наступления равновесия между раствором и осадком нерастворенной соли, то есть в насыщенном растворе; f_{Ag^+} и f_{Cl^-} – коэффициенты активности.

$$K_{\text{равн}}^T a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}.$$

Концентрация твердого вещества в константе не учитывается.

K^T – константа, которая носит название термодинамического произведения растворимости (ПР).

В общем виде для равновесия



Таким образом, произведение активности ионов в насыщенном растворе, возведенных в соответствующие степени, представляет собой величину постоянную при данной температуре.

Произведением растворимости (ПР) называется произведение концентрации (активности) ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе.

ПР зависит от температуры, с повышением которой оно возрастает.

Концентрационное значение произведения растворимости

$$\text{ПР}^C = [\text{M}]^x [\text{A}]^y = \text{ПР}^T / f_{\text{M}}^x f_{\text{A}}^y.$$

Если растворимость осадка мала, концентрация ионов незначительна, $f \rightarrow 1$, тогда

$$ПР^C \approx ПР^T \approx [M]^x[A]^y.$$

Зная ПР, можно определить растворимость осадка и наоборот.

Растворимость S – концентрация компонента в насыщенном растворе при определенной температуре и давлении.

Насыщенный раствор – раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворенным веществом.

Зная ПР, можно предвидеть возможность перехода того или иного вещества в осадок и, наоборот, возможность растворения осадка.

Например, в общем виде произведение концентраций ионов в растворе для $AgCl$ можно записать как

$$ПК = C_M(Ag^+)C_M(Cl^-).$$

Когда $ПК = ПР$ – раствор насыщенный;

$ПК < ПР$ – раствор ненасыщенный, осадок не образуется;

$ПК > ПР$ – раствор пересыщенный, осадок образуется.

Условие образования осадка – $ПК > ПР$

Достижение ПР осуществляется увеличением концентрации одного из ионов (или обоих). Для этого в раствор добавляют электролит, содержащий эти ионы.

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков

1. Растворимость осаждаемого соединения

Например, необходимо отделить ионы Ca^{2+} от анализируемого раствора. Для этого используют осаждение его в виде $CaSO_4$, $CaCrO_4$, $CaCO_3$, CaC_2O_4 .

ПР этих соединений таковы:

$$ПР CaSO_4 = 6,1 \cdot 10^{-5}; \quad ПР CaCrO_4 = 2,3 \cdot 10^{-2};$$

$$ПР CaCO_3 = 4,8 \cdot 10^{-9}; \quad ПР CaC_2O_4 = 2,6 \cdot 10^{-9}.$$

Чем меньше ПР, тем более полным будет осаждение иона, поэтому удаление Ca^{2+} лучше проводить в виде оксалата кальция (CaC_2O_4), так как уже при малых концентрациях достигается ПР, и растворимость этого осадка очень мала.

2. Количество осадителя

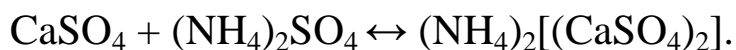
Казалось бы, чтобы достичь ПР, надо взять в эквивалентных количествах осадитель и осаждаемый ион. Однако на практике для более полного осаждения берут избыток осадителя (обычно *1,5-кратный*). Это связано со многими факторами: диссоциацией, гидролизом и другими. Кроме того, если брать компоненты в эквивалентных количествах, то образуется насыщенный раствор, а значит над осадком всегда находится некоторое количество неосажденных ионов.

Добавление большого избытка осадителя часто не только не способствует полноте осаждения, но и вызывает растворение осадка вследствие образования комплексных соединений.

Например, осаждение Ca^{2+} сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$$\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}.$$

Большой избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводит к растворению осадка вследствие образования комплекса



3. Диссоциация осадителя

Малодиссоциирующий осадитель осаждает ион менее полно, так как в растворе недостаточно ионов осадителя. Например, КОН в 1 М растворе диссоциирует на 100%, а NH_4OH – на 1%, поэтому для осаждения гидроксидов КОН предпочтительнее.

4. pH раствора

Каждый ион осаждается и существует в растворе в определенной форме только при определенном значении pH, которое регулируют обычно с помощью буферов, однако их буферной емкости может быть недостаточно для установления нужного значения pH. Поэтому сильноокислые и сильнощелочные растворы нейтрализуют предварительно добавлением соответственно щелочи или кислоты.

Дробное осаждение

Если в растворе существуют несколько ионов, образующих осадки с осадителем, то в первую очередь будут осаждаться ионы, ПР которых меньше. Например:

$$\begin{aligned}\text{ПР}(\text{BaSO}_4) &= 1,05 \cdot 10^{-5}; \\ \text{ПР}(\text{SrSO}_4) &= 5,3 \cdot 10^{-4}; \\ \text{ПР}(\text{CaSO}_4) &= 7,8 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

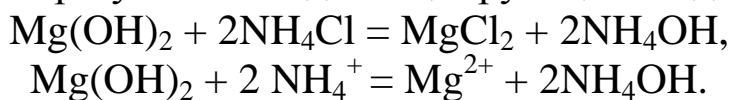
Осаждение будет идти в следующей последовательности:



Условия растворения осадка

Для растворения осадка необходимо:

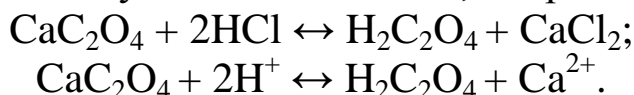
1. Связать один из его ионов другим ионом, который бы образовывал с ним малодиссоциирующее вещество. Например, растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ионы OH^- можно связать путем введения в раствор ионов NH_4^+ , при этом образуется малодиссоциирующее соединение NH_4OH .



По этой причине ряд гидроксидов растворяется в аммонийных солях.

2. Изменить кислотность раствора.

Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в сильных кислотах именно потому, что анионы солей связываются с H^+ в малодиссоциирующие молекулы слабых кислот, например:



3. Добавить избыток осадителя или другого реагента, образующего с одним из ионов осадка комплексное соединение (рассмотрено выше).

Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на нее влияют все факторы, смещающие это равновесие: температура, давление, присутствие других веществ.

Влияние одноименного иона на растворимость. Солевой эффект

ПР – это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе. Если раствор ненасыщен, то концентрации ионов небольшие и осадок не образуется. При переизбытке ионов осадителя раствор становится пересыщенным, и осадок образуется, поэтому *растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.*

Однако растворимость может меняться и от присутствия в растворе солей, не имеющих общих ионов. При введении в раствор сильного электролита общая концентрация ионов возрастает, следовательно, возрастают и силы межионного взаимодействия. Растворимость при этом увеличивается тем сильнее, чем больше концентрация прибавленной соли. Это явление получило название *солевого эффекта*.

При растворении в воде большинства неорганических солей процесс растворения эндотермический ($\Delta H > 0$). Согласно принципу Ле Шателье, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, то есть ПР повышается и растворимость осадка возрастает.

Использование процессов осаждения и растворения

- Обнаружение ионов.
- Отделение мешающего иона ($C_A \leq 10^{-6}$ М).
- Превращение одних малорастворимых соединений в другие.
- Растворение осадков (протолитические конкурирующие реакции, конкурирующие реакции комплексообразования и окисления-восстановления).
- Очистка препаратов и выделение веществ в чистом виде.
- Количественное определение компонентов (гравиметрия).

Контрольные вопросы

1. Приведите вывод произведения растворимости.
2. Что называется термодинамическим произведением растворимости? От каких факторов оно зависит?
3. Что называется условным произведением растворимости? От каких факторов зависит его величина?
4. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
5. Как влияет температура на растворимость осадка?
6. Как влияет одноименный ион на растворимость осадка?
7. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?
8. Как влияют электролиты на растворимость осадка?
9. Как влияют конкурирующие реакции на растворимость осадка?
10. Как рассчитать константу равновесия реакции растворения малорастворимого соединения?
11. Как влияет природа растворителя на растворимость малорастворимых соединений?
12. Как влияет комплексообразование на растворимость?

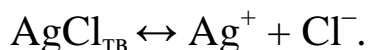
13. Что называют адсорбцией, окклюзией, изоморфным соосаждением?

14. Что называют коллоидным раствором, коагуляцией, пептизацией?

Примеры решения типовых задач

Пример 1. При 25°C $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Найти растворимость $AgCl$.

Решение



$$PP_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-].$$

При растворении $AgCl$ в раствор переходит равное количество ионов Ag^+ и Cl^- , следовательно $[Ag^+] = [Cl^-] = S$. $PP_{AgCl} = S^2$.

$$S = \sqrt{PP} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

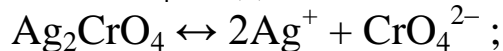
В тех случаях, когда электролит содержит 2 или более одинаковых ионов, при вычислении PP их концентрации должны быть возведены в соответствующие степени. Например, для PbI_2 $PP = [Pb] \cdot [I]^2$. В этом случае в раствор переходит один ион Pb^{2+} и 2 иона I^- , концентрация I^- в 2 раза больше. $PP = S (2S)^2$.

В общем виде

$$S = [M^{n+}] = \sqrt[x+y]{\frac{PP_{M_xR_e}}{X^x Y^y}}.$$

Пример 2. При 25°C PP хромата серебра составляет $1,1 \cdot 10^{-12}$. Найти растворимость Ag_2CrO_4 .

Решение. При растворении каждого моля Ag_2CrO_4 в раствор переходит один моль ионов CrO_4^{2-} и два моля ионов Ag^+ .



$$PP = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3;$$

$$S = \sqrt[3]{PP / (2^2 \cdot 1)} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Пример 3. Растворимость $Mg(OH)_2$ при 18°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти PP $Mg(OH)_2$ при этой температуре.

Решение. При растворении каждого моля $Mg(OH)_2$ в раствор переходит один моль ионов Mg^{2+} и два моля ионов OH^- . Следовательно, в насыщенном растворе гидроксида магния

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 4. Образуется ли осадок AgCl , если:

а) $C_{\text{M}}(\text{Ag}^+) = C_{\text{M}}(\text{Cl}^-) = 10^{-6} \text{ моль/л};$

б) $C_{\text{M}}(\text{Ag}^+) = 10^{-6} \text{ моль/л}, C_{\text{M}}(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}?$

а) $\text{ПК}_{\text{AgCl}} = 10^{-6} \cdot 10^{-6} = 10^{-12};$

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10};$$

$\text{ПК} < \text{ПР}$ – осадок не образуется;

б) $\text{ПК}_{\text{AgCl}} = 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-10};$

$\text{ПК} > \text{ПР}$ – осадок образуется.

Задания для контрольной работы

210. При 25°C $\text{ПР}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость BaCrO_4 (моль/л) при этой температуре.

211. Рассчитайте концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе AgI (моль/л) при 25°C . При 25°C $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

212. При 25°C растворимость BaCrO_4 равна $1,1 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Рассчитайте $\text{ПР}_{\text{BaCrO}_4}$ при этой температуре.

213. Произведение растворимости сульфата бария при 25°C равно $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость BaSO_4 (моль/л) при этой температуре.

214. При 25°C $\text{ПР}_{\text{BaCO}_3} = 4,0 \cdot 10^{-10}$. Вычислите растворимость BaCO_3 (моль/л) при данной температуре.

215. При 25°C $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Вычислите растворимость CaSO_4 (моль/л) при этой температуре.

216. При 25°C $\text{ПР}_{\text{FeCO}_3} = 3,5 \cdot 10^{-11}$. Вычислите растворимость FeCO_3 (моль/л) при этой температуре.

217. При 25°C $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Образуется ли осадок AgCl , если к $0,1\text{M}$ раствору AgNO_3 прибавить равный объем $0,1\text{M}$ раствора KCl ?

218. Выпадет ли осадок CaSO_4 , если к $0,001\text{M}$ раствору CaCl_2 добавить равный объем $0,01\text{M}$ раствора H_2SO_4 ? $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

219. При 25°C $\text{PR}_{\text{BaCrO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов $0,01\text{M}$ растворов BaCl_2 и K_2CrO_4 ?

220. При 25°C растворимость BaCO_3 равна $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте $\text{PR}_{\text{BaCO}_3}$.

221. Рассчитайте растворимость (моль/л) хромата свинца в воде при комнатной температуре ($\text{PR}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$).

222. Рассчитайте растворимость (моль/л) карбоната серебра в воде при комнатной температуре ($\text{PR}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 1,2 \cdot 10^{-12}$).

223. Рассчитайте PR сульфата стронция (SrSO_4), если его растворимость в воде при температуре 20°C равна $5,66 \cdot 10^{-3}$.

224. Рассчитайте PR сульфата бария, если его растворимость в воде при температуре 20°C равна $1,05 \cdot 10^{-5}$.

Глава 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, идущие с изменением степени окисления атомов или ионов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными (редокс-реакциями).

Количественно степень окисления характеризуется числом отданных (смещенных) от атома или присоединенных к атому электронов. Поэтому степень окисления бывает положительной «+», отрицательной «-» или нейтральной «0».

Степень окисления равна 0, если смещения электронов не происходит, например в молекулах простых веществ S, P, Al, Cu, H₂, Cl₂, O₂ и т.д.

Степень окисления отрицательна, если атомы принимают электроны, положительна – если атомы отдают электроны.

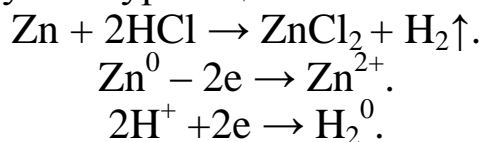
Степень окисления в простых ионных соединениях равна заряду иона, например Na⁺Cl⁻.

В молекулах с ковалентной связью степень окисления более электроотрицательного атома обозначается знаком «-», а менее электроотрицательного – знаком «+». Например, S⁴⁺O₂²⁻, H₂⁺O²⁻.

Следует различать понятия «степень окисления» и «валентность». Степень окисления определяется числом отданных, присоединенных или смещенных электронов (условный заряд атома в соединении). Валентность определяется числом химических связей, которые образует атом.

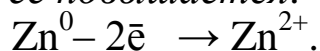
Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) может быть представлена суммой двух полуреакций:



1. Процесс отдачи электронов – окисление.

При окислении степень ее повышается.

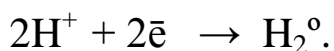


Атом, молекула или ион, отдающие электроны, являются *восстановителем* (Zn⁰ – Red).

Восстановитель в процессе реакции окисляется.

2. Процесс присоединения электронов – восстановление.

При восстановлении степень окисления понижается.



Атом, молекула или ион, принимающие электроны, являются *окислителем* ($\text{H}^+ - \text{Ox}$).

Окислитель в процессе реакции восстанавливается.

Атомы элемента, находящиеся в высшей степени окисления, не могут отдавать электроны, а только присоединяют их и проявляют окислительные свойства.

Атомы элемента в низшей степени окисления способны только отдавать электроны, проявляя восстановительные свойства.

Атомы элемента, имеющие промежуточную степень окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, H_2SO_4 (S^{6+}) проявляет только окислительные свойства, SO_2 (S^{4+}) – окислительные и восстановительные свойства, H_2S (S^{2-}) – только восстановительные свойства.

Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются величиной энергии ионизации и сродства к электрону.

Энергией ионизации называется количество энергии, затрачиваемой при превращении атома в положительно заряженный ион (энергия, необходимая для отрыва одного электрона).

Величина энергии ионизации может служить мерой восстановительных свойств элемента. Чем меньше энергия ионизации элемента, тем легче он отдает электроны, следовательно, тем сильнее выражены его восстановительные свойства.

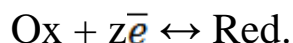
Сродством к электрону называется количество энергии, выделяющееся при превращении атома в отрицательно заряженный ион. Величина сродства к электрону служит мерой окислительной способности атома. Чем больше сродство к электрону, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента.

Наиболее полную оценку окислительно-восстановительных свойств элемента дает величина, которая называется *электроотрицательностью*. Чем больше величина электроотрицательности, тем сильнее у элемента выражены окислительные свойства.

Окислителями и восстановителями могут быть как нейтральные атомы, так и ионы и молекулы. Наиболее часто применяют окислители: хлорную воду (Cl_2), бромную воду (Br_2), NaBiO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO , KClO , KBrO , PbO_2 , MnO_2 , H_2O_2 .

В качестве восстановителей обычно используют Zn, Al, Fe, Sn, H, C, ионы Fe^{2+} и Cr^{3+} , CO, SO_2 , H_2SO_4 , HJ, HBr, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Общий вид полуреакции восстановления



Общий вид полуреакции окисления

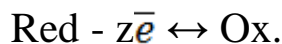
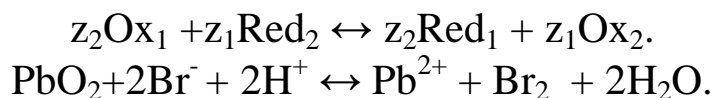
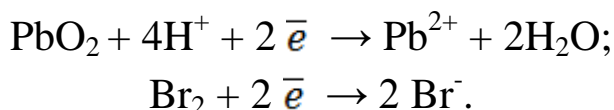


Схема реакции



Принято записывать равновесие между формами редокс-пары как процесс восстановления



Окислительно-восстановительная реакция (ОВР) может протекать в растворе при столкновении частиц Ox_1 и Red_2 . Полуреакции могут быть пространственно разделены, тогда перенос электрона идет через границу фаз, то есть осуществляется на электроде: на катоде – восстановление, на аноде – окисление.

В любом случае условие протекания окислительно-восстановительной реакции, как и любой реакции: $\Delta G < 0$.

Мерой окислительно-восстановительной способности вещества служит окислительно-восстановительный потенциал, выражаемый в вольтах. Чем больше величина потенциала, тем большей окислительной способностью обладает данный окислитель и наоборот.

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы реагирующих веществ, количественного соотношения равновесных концентраций окислителя и восстановителя, pH среды и температуры.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

ОВР идет самопроизвольно, если у предполагаемого окислителя E° больше, чем у предполагаемого восстановителя.

Для вычисления потенциала окислительно-восстановительной пары используют уравнение Нернста

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где E – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары Ox/Red;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея.

Перейдя от натурального логарифма к десятичному и подставив численные значения F , R и $T = 298\text{К}$, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста при этой температуре

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Для металлического электрода

$$E_{Ox/Red} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^+}.$$

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы реагирующих веществ, количественного соотношения равновесных концентраций окислителя и восстановителя, рН среды и температуры.

Система из двух электродов с разными потенциалами, соединенных электролитом, называется *гальваническим элементом*.

Вспомним работу гальванического элемента. Цинковые и медные пластинки (рис. 1) помещают в растворы их солей, разделенные диафрагмой. Электроды соединяют металлическим проводником.

Появление в цепи электрического тока обуславливается окислительно-восстановительными процессами, происходящими на электродах. Цинковая пластинка окисляется и катионы Zn^{2+} переходят в раствор, пластинка заряжается «–» (анод). Медная пластинка заряжается «+» (катод), так как находящиеся в растворе катионы Cu^{2+} принимают электроны и осаждаются на катоде.

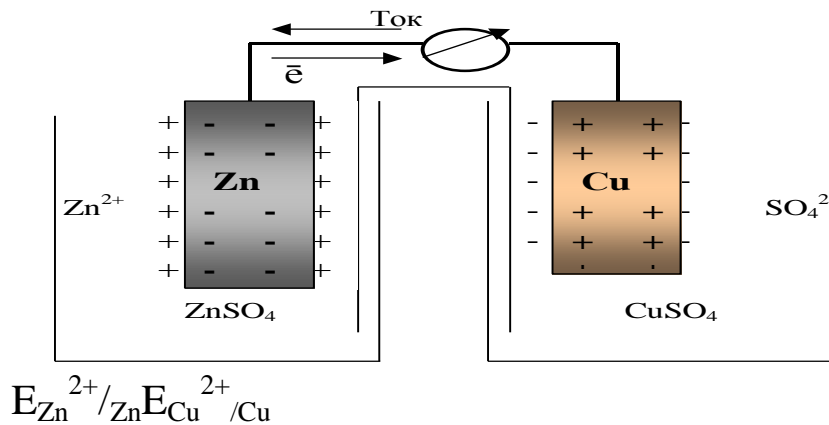
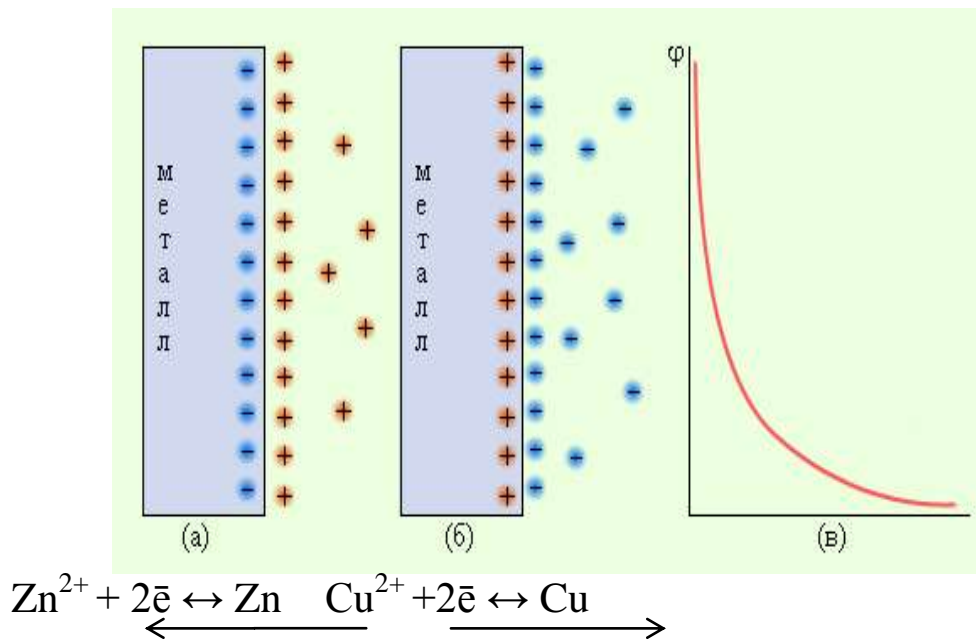


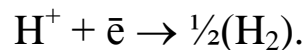
Рис. 1. Схема гальванического элемента

Можно измерить разность потенциалов двух различных электродов

$$\Delta E = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$\Delta E = \text{ЭДС.}$$

Абсолютные потенциалы на электродах измерить не удастся, поэтому значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный электрод в стандартных условиях. Потенциал электрода при таких условиях называется стандартным и обозначается $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$.



Стандартный водородный потенциал условно принят равным нулю: $E^{\circ}_{H/H^+} = 0$.

Собрав гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и любого другого электрода и измерив разность потенциалов, можно вычислить стандартный потенциал любого электрода (рис. 2).

Например, ЭДС = 0,76 В.

Рассчитаем значение стандартного электродного потенциала для полуреакции

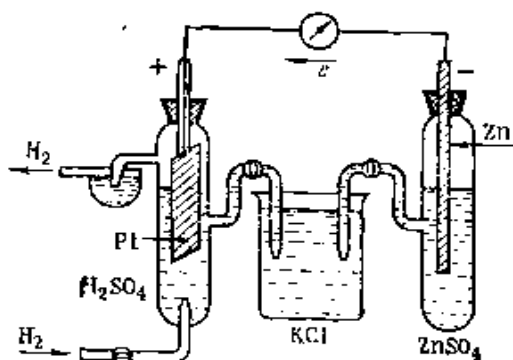
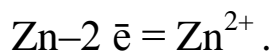


Рис. 2. Гальванический элемент, состоящий из стандартного водородного электрода и цинкового электрода

Схему такого гальванического элемента запишем как



$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}}.$$

В нашем примере Zn является восстановленной формой, в результате электрохимической реакции он отдает электроны, переходит в раствор в виде иона Zn^{2+} , а избыток электронов по проводнику переходит на платиновую пластинку водородного электрода, где окисленная форма H^+ , принимая электроны, восстанавливается до H° . Тогда

$$E^\circ = E_{\text{H}^+/\text{H}^\circ} - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

$$0,76 = 0 - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} \quad E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В.}$$

Электролиз

Электролизом называется химическое разложение вещества под действием электрического тока.

На катоде (– заряженном электроде) происходит восстановление.

На аноде (+ заряженном электроде) происходит окисление.

Основные законы электролиза установлены Фарадеем

1. Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента.

Законы электролиза

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500},$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

Q – количество электричества, Кл:

M – молярная масса эквивалента вещества, моль/л;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с;

96500 – число Фарадея, равное количеству электричества для выделения 1 моля эквивалента вещества, Кл.

Исходя из этих законов, можно:

1) вычислять количество веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;

2) находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;

3) устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Электролиз широко используется в химическом анализе.

Сущность метода

Вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе его на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Схема установки для проведения электролиза показана на рисунке 3.

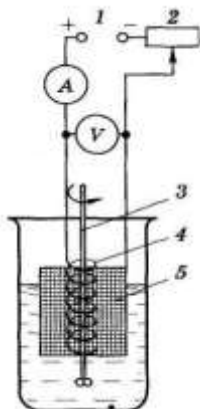


Рис. 3. Схема установки для проведения электролиза

Для получения постоянного тока обычно используют выпрямитель переменного тока или батарею аккумуляторов 1. Скользящий контакт 2 позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтметром. Сила тока контролируется амперметром. При выделении металлов катод 5 обычно изготавливают из платиновой сетки, анод 4 – из платиновой спирали или пластинки. При выделении оксидов знаки электродов меняются: платиновая сетка становится анодом, а спираль – катодом. Раствор перемешивается механической или магнитной мешалкой 3.

Важнейшими требованиями к форме осаждения являются ее малая растворимость и чистота, т.е. отсутствие загрязнений. Эти требования выполняются идеально, так как большинство металлов и указанные оксиды практически нерастворимы в воде, а при электролитическом выделении металлов или оксидов соосаждение почти всегда можно предупредить путем подбора условий электролиза. Полученный осадок металла или оксида удобен для промывания и взвешивания.

Внутренний электролиз

В методе внутреннего электролиза внешнего источника тока не требуется. Здесь используется способность металлов с более положительным электродным потенциалом выделяться в свободном виде из растворов их солей под действием металлов с меньшим значением стандартного потенциала. Пластинка менее благородного металла, являющаяся анодом, соединяется платиновым катодом, таким образом, выделение анализируемого благородного металла происходит на платине. При небольшом содержании определяемого элемента осаждение металла на платиновом катоде происходит без каких-либо осложнений, но при больших концентрациях наряду с осаждением, на катоде может происходить некоторое выделение металла на аноде. Чтобы исключить этот процесс, анод покрывают тонкой коллоидной пленкой или катодное и анодное пространство разделяют пористой перегородкой.

Одним из важных достоинств метода внутреннего электролиза является возможность проведения тонких химических разделений, так как на платиновом катоде выделяются только металлы более благородные, чем металл анода.

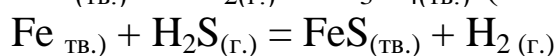
Коррозия металлов

Слово *коррозия* происходит от латинского *corrodere*, что означает разъедать. Хотя коррозию чаще всего связывают с металлами, но ей подвергаются также камни, пластмассы и другие полимерные материалы и дерево.

По механизму различают электрохимическую и химическую коррозию.

Химическая коррозия протекает без участия электролитов, при непосредственном контакте металла с окислителем.

Примером ее является высокотемпературная газовая коррозия, например:



Электрохимическая коррозия протекает там, где кроме металла и окислителя есть электролит и где есть в контакте друг с другом участки с разными электродными потенциалами.

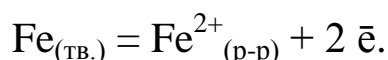
Электролитами могут быть природные воды, содержащие растворенные соли (морская, речная, почвенная и т.д.), всевозможные технологические среды, пищу.

Наиболее применяемый в промышленности металл – железо.

Электродные потенциалы железа показывают, что металл легче окислить до железа (2+).

Важнейшими окислителями по отношению к железу являются кислород и вода.

На границе железа с электролитом устанавливается равновесие



Методы борьбы с коррозией

1. Покрытие (окраска, лакировка, хромирование), исключаящее контакт изделия со средой. Защищает, пока изделия не повреждены.

2. Использование коррозионно-стойких материалов (нержавеющей стали, алюминия).

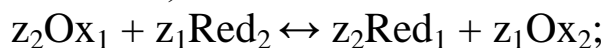
3. Добавка ингибиторов, замедляющих скорость процессов, в коррозионную среду.

4. Исключение электролита или окислителя из среды – если воздух, то сухой, если вода – то без растворенного кислорода; например, система отопления прослужит дольше, если на лето не сливать воду,

то есть не запускать в мокрые трубы воздух; когда растворенный в воде кислород израсходуется, коррозия прекратится.

Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций (редокс-реакций)

Между окислителем и восстановителем в результате реакции может установиться равновесное состояние. Константу равновесия (K) тогда можно рассчитать по формуле, зная стандартные потенциалы пар (редокс-потенциалы).



$$K = \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}} .$$

В состоянии равновесия $E_1 = E_2$.

$$\frac{(E_1^0 - E_2^0) z_1 z_2}{0,059} = \frac{[\text{Red}_1]^{z_2} [\text{Ox}_2]^{z_1}}{[\text{Ox}_1]^{z_2} [\text{Red}_2]^{z_1}} ;$$

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) z}{0,059} ,$$

где Z – общее число электронов в ОВР, равное $z_1 z_2$, или наименьшему общему кратному.

Константа равновесия будет тем больше, чем больше разность нормальных редокс-потенциалов пар.

Состояние равновесной системы может быть смещено в том или ином направлении путем снижения или повышения этих параметров. Этого можно достигнуть повышением концентрации окислителя или понижением концентрации восстановителя.

Следовательно, чем выше числовое значение константы редокс-реакции и больше разность нормальных редокс-потенциалов обеих пар, тем полнее реакция протекает до конца.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций необходимо учитывать, что число электронов, отдаваемых

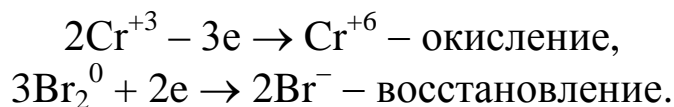
восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем. При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций часто применяют метод электронного баланса.

1. Записывают схему реакции



2. Определяют атомы элементов, которые изменяют свою степень окисления (в данной реакции это $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Br}^0 \rightarrow 2\text{Br}^-$) и устанавливают окислитель и восстановитель.

3. Записывают уравнения полуреакций, отражающие процессы окисления и восстановления, при этом число атомов каждого элемента слева и справа от знака равенства должно быть одинаковым. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов и записывают в виде уравнения электронного баланса:



Определяют коэффициенты перед окислителем и восстановителем исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В данном случае – это коэффициент 2 для процесса окисления и 3 – для процесса восстановления.

4. Коэффициенты перед другими молекулами уравнения определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом подсчитывают и уравнивают число атомов водорода и кислорода:



Контрольные вопросы

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
2. Как изменяется степень окисления элементов при окислении и восстановлении?
3. Приведите примеры типичных окислителей и восстановителей.
4. Какое значение имеют редокс-потенциалы для управления реакциями окисления-восстановления?

5. Каков смысл величин, входящих в уравнение Нернста?
6. Какая система называется гальваническим элементом?

Задания для контрольной работы

225. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



226. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



227. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



228. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



229. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



230. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



231. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



232. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



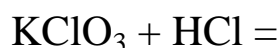
233. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



234. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



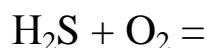
235. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



236. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



237. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



238. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



239. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



240. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



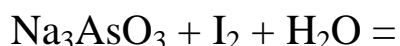
241. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



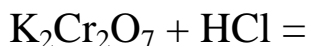
242. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



243. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



244. Закончите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель.



Лабораторная работа **Окислительно-восстановительные реакции**

Реактивы:

раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
разбавленный раствор серной кислоты;
раствор нитрита натрия NaNO_2 ;
кристаллический сульфат железа (II) FeSO_4 ;
раствор перманганата калия KMnO_4 ;
концентрированный раствор гидроксида калия KOH ;
свежеприготовленный раствор сульфита натрия Na_2SO_3
(или кристаллический Na_2SO_3);
раствор сульфата меди CuSO_4 ;
железный гвоздь.

Цель. Изучить влияние различных факторов на окислительно-восстановительную способность веществ.

Опыт № 1. Окислительные свойства дихромата калия

В пробирку налейте 1–2 мл раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 1 мл разбавленного раствора серной кислоты, добавьте небольшое количество кристаллического сульфата железа (II) FeSO_4 . Содержимое пробирки перемешайте и наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до Cr^{3+} .

Опыт № 2. Окислительно-восстановительные свойства элементов, находящихся в промежуточной степени окисления

В пробирку налейте 2 мл раствора перманганата калия KMnO_4 , подкислите его 1 мл разбавленного раствора серной кислоты и прибавьте раствор нитрита натрия NaNO_2 до обесцвечивания раствора вследствие восстановления ионов MnO_4^- до Mn^{2+} .

В чистую пробирку налейте 3–4 капли раствора иодида калия KI, подкислите его небольшим количеством разбавленного раствора серной кислоты, добавьте несколько капель раствора крахмала и 3–4 капли раствора нитрита натрия NaNO₂. Что наблюдаете?

Как объяснить наблюдаемые явления? Напишите уравнения реакций. В каком случае нитрит-ионы проявляют окислительные, а в каком – восстановительные свойства?

Опыт № 3. Влияние среды раствора на восстановление

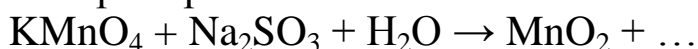
В три пробирки налейте по 1–2 мл раствора перманганата калия KMnO₄. В первую пробирку прибавьте 1–2 мл концентрированного раствора KOH, во вторую – 1 мл дистиллированной воды, а в третью – 1–2 мл раствора серной кислоты. В каждую пробирку по каплям прилейте свежеприготовленный раствор сульфита натрия Na₂SO₃ (или несколько кристаллов сухой соли) до изменения окраски растворов.

Наблюдайте переход малиновой окраски в зеленую в первой пробирке, образование темно-коричневого осадка – во второй и обесцвечивание раствора – в третьей пробирке. Напишите уравнения реакций.

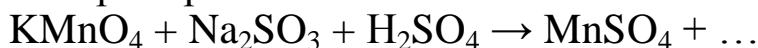
1-я пробирка:



2-я пробирка:



3-я пробирка:



Сделайте заключение об окислительно-восстановительной активности перманганата калия в различных средах.

Опыт № 4. Восстановление простыми веществами

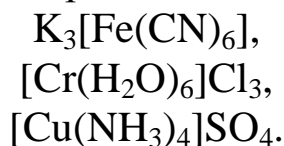
В пробирку налейте по 2–3 мл раствора сульфата меди CuSO₄ и погрузите в него на несколько минут очищенный наждачной бумагой железный гвоздь или кусочек железной проволоки. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнение реакции.

Вопросы к защите работы

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
2. Что понимают под степенью окисления?
3. Какие вещества могут проявлять только окислительную способность, а какие – только восстановительную? Почему некоторым веществам свойственно проявлять как окислительную, так и восстановительную активность? Чем это можно объяснить? Приведите примеры.
4. Как определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса?

Глава 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными (координационными) соединениями называют соединения, полученные путем сочетания отдельных, способных к самостоятельному существованию простых соединений, ионов или молекулярных групп. Например:



Несмотря на то что комплексные соединения были известны более двух столетий, понять причину их образования стало возможным благодаря исследованиям швейцарского ученого Вернера, предложившего в 1893 году теорию, которая получила название **координационной теории Вернера**.

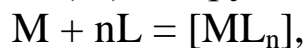
Основные положения теории Вернера

1. Атомы элементов могут проявлять два типа валентности – *главную и побочную*.

Главная валентность – обычная валентность атомов в соединении (H_2O , HNO_3 , CdSO_4 и др.). За счет главной валентности образуются соединения I порядка. Валентность атомов насыщается неполностью.

Побочная валентность – это дополнительная валентность, за счет которой возможно взаимное сочетание отдельных частиц, способных к самостоятельному существованию, приводящее к образованию соединений высшего порядка (комплексных).

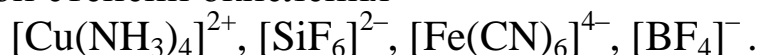
2. Комплексные соединения состоят из **центрального атома** (иона) – **комплексообразователя** (M) и окружающих его **лигандов** (L).



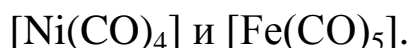
где M – комплексообразователь или центральный атом;

L – лиганд.

Чаще всего комплексообразователем служит атом элемента в положительной степени окисления



Атом-комплексообразователь может обладать нулевой степенью окисления



Атомы в отрицательной степени окисления играют роль комплексообразователей редко.

В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексообразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L) – лиганды.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – лиганд NH_3 ;

$[\text{SiF}_6]^{2-}$ – лиганд F^- ;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – лиганд CN^- .

Важнейшие лиганды:

ионы – CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , CNS^- , SO_3 , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} ;

молекулы – H_2O , NH_3 , CO , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, этилендиамин (en) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, α -аминоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Координационное число показывает число атомов или групп, непосредственно связанных с центральным атомом.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$ К.Ч. = 2;

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ К.Ч. = 4;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ К.Ч. = 6.

Дентантность – способность лигандов занимать определенное число координационных мест около центрального атома (образовывать определенное число связей с центральным атомом).

Монодентантные лиганды – все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие (H_2O , OH^- , NCS^- , NH_2^- , F^- , NH_3) – занимают одно координационное место.

Преимущественно монодентатны, хотя в отдельных случаях становятся бидентатными, CO , SO_4^{2-} .

Полидентантные лиганды занимают несколько координационных мест, при этом часто образуют цикл.

3. Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения (указывается в квадратных скобках):

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Внутренняя сфера может иметь:

- положительный заряд – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$;

- отрицательный заряд – $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$;

- не иметь заряда – $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

4. Ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют **внешнюю сферу** комплекса. Внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ К.Ч. = 4;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ К.Ч. = 4;

$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	К.Ч. = 6;
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	К.Ч. = 6;
$\text{NH}_4[\text{BF}_4]$	К.Ч. = 4;
$\text{Li}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	К.Ч. = 6;
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{Br})_2]\text{Cl}$	К.Ч. = 6 (en).

Таким образом, для написания формулы комплексного соединения надо знать:

- 1) заряд (степень окисления комплексообразователя);
- 2) заряд лигандов;
- 3) координационное число;
- 4) ионы внешней сферы.

Необходимо помнить, что комплексное соединение электронейтрально. Комплексный ион обладает большой устойчивостью, при диссоциации в растворе существует самостоятельно.

Комплексообразователями могут быть как непереходные, так и переходные металлы. Последние встречаются чаще, поэтому химию комплексных соединений чаще всего отождествляют с химией переходных металлов (d-элементов).

Номенклатура комплексных соединений

Названия анионных лигандов (ацидолигандов) получают конечную гласную *-о*, которой сопровождается название соответствующего аниона: CH_3COO^- – ацетато, CO_3^{2-} – карбонато, Cl^- – хлоро.

Нейтральные лиганды называют без изменений (N_2 – диазот, N_2H_4 – гидразин, C_2H_4 – этилен), кроме:

H_2O – *аква*; NH_3 – *аммин*; NO – *нитрозил*;
 CO – *карбонил*; SO_2 – *диоксосульфур*, PF_3 – *трифторофосфор*.

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью буквенными обозначениями, например:

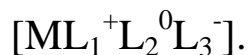
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (этилендиамин) – *en*;
 $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (триэтилфосфин) – *PEt*₃;
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (карбамид) – *ur*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин) – *py*.

Для катионных лигандов применяют следующие названия:

N_2H_5^+ – *гидразиний*;
 NO_2^+ – *нитроил*;
 NO^+ – *нитрозил*.

Порядок перечисления лигандов. Правила изображения формул комплексных соединений. Слева ставят символ центрального атома,

а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным:



Названия комплексных веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексообразователя в определенной форме. Перечисляют лиганды от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному справа налево по формуле соединения, например:



Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указываются число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов с указанием числа центральных атомов):

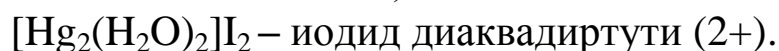


Названия соединений с комплексными катионами:



Обозначение степени окисления центрального атома дают римскими цифрами в скобках после названия:

$[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]Cl_4$ – хлорид дигидроксононаамминдихрома (III) или указывают заряд всего катиона в скобках арабскими цифрами (способ Эвенса – Бассетта):

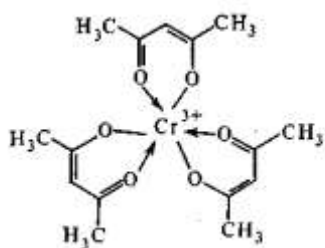


Классификация комплексных соединений

Аквакомплексы – $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

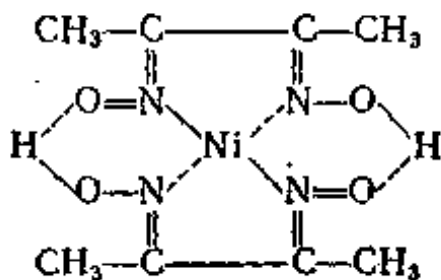
Ацидокомплексы – $K_3[Tl(SO_4)_3]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $H_2[PtCl_6]$, $H_3[AuF_6]$.

Циклические (хелатные) комплексы – $[Cr(acac)_3]$ – триацетил-ацетонхром (III).



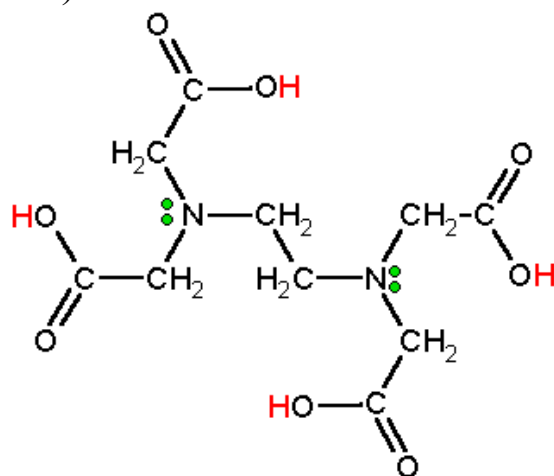
Внутрикомплексные соединения – полидентатные лиганды, обладающие как нейтральными, так и отрицательно заряженными электронодонорными группами. Если такие лиганды насыщают внутреннюю координационную сферу и полностью нейтрализуют заряд иона металла, то получающиеся соединения называют *внутрикомплексными соединениями*.

Например, качественная реакция на никель. При взаимодействии солей никеля с диметилглиоксимом получается ярко-красное труднорастворимое в воде внутрикомплексное соединение

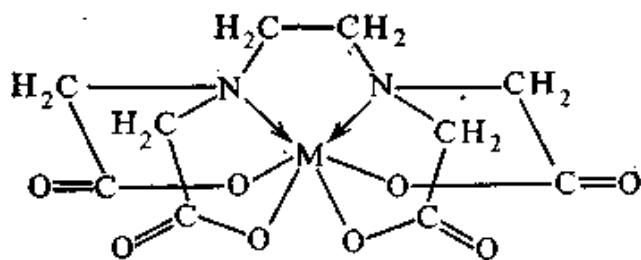


Комплексоны металлов. Лиганд содержит несколько функциональных групп с электронодонорными свойствами.

Например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее натриевая соль (трилон Б)



Образуются прочные соединения с замыканием нескольких хелатных циклов



В настоящее время все большую популярность находят комплексы с макроциклическими лигандами (дибензо-15-краун-5, серо-, азотсодержащие макроциклические соединения и другие).

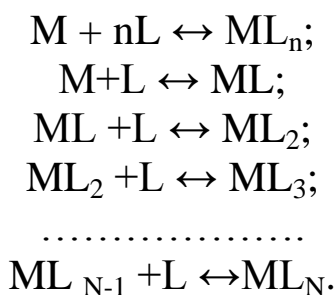
Устойчивость комплексных соединений

Кинетическая устойчивость характеризуется скоростью образования и разрушения комплексного соединения.

Если время достижения равновесия в реакции $M + nL \leftrightarrow [ML_n]$ меньше 1 мин (при C_M 0,1 моль/л), то комплекс называется *лабильным*, если время установления равновесия больше 1 мин – *инертным*.

Термодинамическая устойчивость комплексных соединений характеризуется константами равновесий комплексообразования – константами устойчивости (образования) и нестойкости (диссоциации).

Устойчивость комплексных соединений зависит от *прочности химической связи* между комплексообразователем и лигандами, поэтому в зависимости от природы последних значение константы образования меняется в широких пределах.



Ступенчатые константы устойчивости:

$$K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L},$$

$$K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} \cdot a_L} \text{ и т.д.}$$

Общие константы устойчивости равны произведению ступенчатых:

$$\beta_1 = K_1 = \frac{a_{ML}}{a_M \cdot a_L},$$

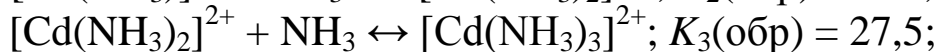
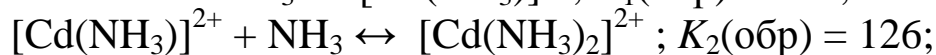
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{a_{ML_2}}{a_M \cdot a_L^2} \text{ и т.д.}$$

Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$\beta_n(\text{обр}) = 1 / \beta_n(\text{нест});$$

$$K_n(\text{обр}) = 1 / K_n(\text{нест}).$$

Для большинства комплексных соединений $K_1 > K_2 > \dots > K_n$:



Причины уменьшения значений ступенчатых констант образования с увеличением числа лигандов:

1) возрастание пространственных затруднений в размещении вокруг комплексообразователя все большего числа лигандов;

2) электростатическое отталкивание одноименно заряженных лигандов.

Равновесие комплексообразования может осложняться другими реакциями в растворе: протолитическими и окислительно-восстановительными. Тогда используют условные константы устойчивости

$$\beta_i^{\text{усл}} = \frac{[ML_i]}{c_M c_L^i} = \beta_i a_M a_L^i,$$

где α_M и α_L – мольные доли комплексообразователя и лиганда.

Так как из-за протекания побочных реакций мольные доли компонентов < 1 , то $\beta^{\text{усл}} < \beta$.

Факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений

1. Природа комплексообразователя и лигандов.

М – акцептор электронной пары – кислота Льюиса;

L – донор электронной пары – основание Льюиса.

Наиболее устойчивые комплексы образуются при взаимодействии кислот и оснований одинаковой (или близкой) степени жесткости: «жесткое – с жестким, мягкое – с мягким».

Устойчивость комплексных соединений в ряду комплексообразователей Mn(II) – Fe(II) – Co(II) – Ni(II) – Cu(II) увеличивается независимо от природы лиганда и координационного числа. Это так называемый «естественный порядок устойчивости».

2. Хелатный эффект. Изучая циклические комплексы, Л.А. Чугаев показал, что комплексные соединения, содержащие циклические группировки, при прочих равных условиях обыкновенно отличаются большей степенью прочности, чем соединения, не содержащие циклов. При этом наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы.

3. Стерические (пространственные) эффекты.

Введение заместителей в положения, близкие к донорным атомам, может затруднить образование комплекса.

Значение и применение комплексных соединений

1. Исключительно большое значение комплексные соединения имеют в живой и неживой природе.

Гемоглобин – комплексное соединение железа, благодаря которому осуществляется перенос кислорода из легких к клеткам ткани, обуславливает красный цвет крови.

Хлорофилл – комплексное соединение магния, ответственное за фотосинтез в растениях, придает зеленый цвет листьям растений.

Ферменты – биологические катализаторы, в состав которых входят комплексообразующие ионы Co^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и др. Это комплексные металлосодержащие соединения. Co^{3+} -содержащие ферменты активируют белковый обмен и регулируют состав крови; Cu^{2+} – содержащие ферменты способствуют процессам биологического окисления.

2. В медицине и сельском хозяйстве, благодаря способности некоторых соединений образовывать комплексы с металлами, они используются для выведения из организма токсичных металлов (Hg, Pb, Cd), радиоактивных изотопов и продуктов их распада.

Некоторые элементы вводятся в организм в виде комплексонов (т.е. комплексных соединений металлов и комплексонов).

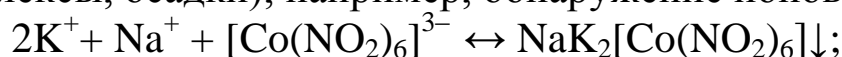
Антибиотики в большинстве своем комплексоны, то есть вещества, способные образовывать комплексные соединения.

3. Велико значение комплексных соединений в промышленности, где они используются:

- 1) как селективные катализаторы;
- 2) для производства моющих средств, лаков, красок;
- 3) в борьбе с коррозией;
- 4) в технологии редких, драгоценных и радиоактивных металлов;
- 5) в приготовлении композиций, не замерзающих при низких температурах.

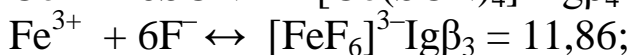
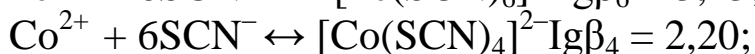
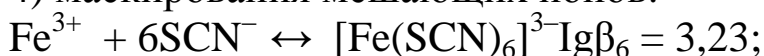
4. В химии комплексные соединения используются:

- 1) для получения о.с.ч. реактивов;
- 2) разработки селективных методов анализа;
- 3) обнаружения ионов (образуются окрашенные, люминесцирующие комплексы, осадки); например, обнаружение ионов калия:



желтый осадок;

4) маскирования мешающих ионов:



5) изменения величин окислительно-восстановительных потенциалов;

6) изменения силы кислот и оснований;

7) разделения ионов; например в растворе Bi^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . При добавлении раствора аммиака в воде образуются соединения: $\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow$; $\text{MnCO}_3 \downarrow$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Таким образом, возможно разделение ионов.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют комплексными?
2. Приведите основные положения теории Вернера.
3. Какие соединения называют комплексонами? К какому классу соединений они относятся и каковы их свойства?
4. Какие соединения называют внутрикомплексными? Приведите примеры.

5. Какие факторы влияют на устойчивость комплексных соединений?

6. Как соотносятся между собой константы устойчивости и нестойкости комплексных соединений?

7. В каких случаях используют условные константы устойчивости комплексных соединений?

8. Запишите выражения для констант устойчивости комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

9. Определите величину и знак заряда центральных ионов в соединениях $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

10. Назовите комплексные соединения $\text{H}_3[\text{AuF}_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Глава 8. ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органическая химия – раздел химии, изучающий соединения углерода, их структуру, свойства, методы синтеза.

Органическими называют соединения углерода с атомами других элементов.

Наибольшее количество соединений углерод образует с H, N, O, S, P.

Органическая химия используется:

- 1) для выделения индивидуальных веществ из растительного, животного или ископаемого сырья;
- 2) синтеза и очистки соединений;
- 3) определения структуры веществ;
- 4) изучения механизмов химических реакций;
- 5) выявления зависимостей между структурой органических веществ и их свойствами.

Строение атома углерода: $C \quad 2s^2 2p^2$.

Валентности 2 и 4.

Разные типы гибридизации – sp ; sp^2 ; sp^3 :

sp – линейные молекулы: CO_2 , CS_2 ;

sp^2 – треугольные молекулы: C_2H_4 , CO_3^{2-} ;

sp^3 – тетраэдр: CH_4 , CCl_4 .

Способность углерода соединяться с большинством элементов и образовывать молекулы различного состава и строения обуславливает многообразие органических соединений.

Причины многообразия органических соединений

1. Углерод может образовывать достаточно прочные химические связи с атомами большинства других элементов. Прочность связи C-C больше, чем C-Э.

Наибольшее количество соединений углерод образует с так называемыми элементами-органогенами: H, N, O, S, P.

2. Образование углерод-углеродных цепей различного строения с практически неограниченным числом атомов:

- нормальная цепь;
- разветвленная цепь;
- циклическая цепь.

3. Атомы углерода образуют друг с другом и другими атомами не только одинарную, но и двойную или тройную химическую связь.

4. Наличие большого числа изомеров различного типа.

Теория химического строения А.М.Бутлерова

Александр Михайлович Бутлеров – русский химик, создатель теории химического строения органических веществ, родоначальник бутлеровской школы русских химиков, ученый, общественный деятель, ректор Императорского Казанского университета.

Основные положения теории Бутлерова

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее химическим строением и отражается одной структурной формулой (формулой строения).

2. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

3. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. В настоящее время используются также современные физические методы.

4. Свойства веществ зависят от их химического строения.

Классификация органических соединений

Все органические соединения в зависимости от природы углеродного скелета можно разделить на *ациклические* и *циклические*.

Ациклические (нециклические, цепные) соединения называют также жирными или алифатическими.

Среди ациклических соединений различают предельные и непредельные.

Циклические соединения подразделяются на карбоциклические (только атомы углерода в цикле) и гетероциклические (присутствуют и другие атомы).

Карбоциклические соединения подразделяются на алициклические (предельные и непредельные) и ароматические, которые содержат бензольные кольца.

В состав многих органических соединений, кроме углерода и водорода, входят функциональные группы.

Функциональная группа – группа атомов, определяющих химические свойства данного класса органических соединений.

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп.

Органические соединения

Углеводороды

Ациклические соединения

Предельные углеводороды (алканы)

Непредельные углеводороды (алкены, алкины)

Алкадиены (диеновые углеводороды)

Циклические углеводороды

Карбоциклические соединения

Алициклические соединения

Ароматические соединения

Гетероциклические соединения

Функциональные производные углеводородов

Спирты, фенолы

Простые эфиры

Альдегиды, кетоны

Карбоновые кислоты

Сложные эфиры

Жиры

Углеводы

Моносахариды

Олигосахариды

Полисахариды

Мукополисахариды

Амины

Аминокислоты

Белки

Нуклеиновые кислоты

Номенклатура

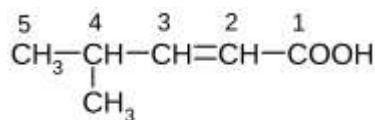
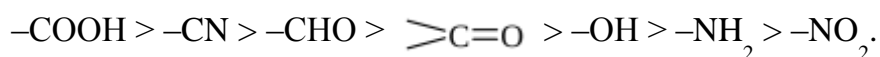
В настоящее время в органической химии используется систематическая, рациональная и тривиальная номенклатура.

Тривиальная (эмпирическая) номенклатура – это исторически появившиеся названия, не отражающие строение вещества, – пропан, ацетон, уксусная кислота и т.д.

Рациональная номенклатура рассматривает все предельные углеводороды как производные метана: $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ – диметилэтилметан.

По **международной** заместительной номенклатуре за основу выбирают самую длинную и наиболее разветвленную цепь углерод-

ных атомов. Нумерацию атомов углерода в цепи начинают с того конца, к которому ближе находится двойная (тройная) связь или какой-либо заместитель. Положение заместителя указывают цифрой по номеру атома углерода, при котором он находится, потом приводят заместитель, а затем основу. Основу называют производными словами от числительных, указывающих число атомов углерода в цепи. Если в цепи есть кратная связь или функциональные группы, то их наличие указывают суффиксом, а положение в цепи цифрой, которую ставят перед названием основы. Начало нумерации цепи определяется старшинством функциональных групп:



Например:

(4-метил-2-пентеновая кислота)

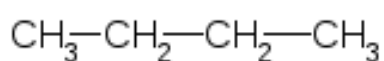
Изомерия

Изомерия – это явление, когда вещества, имея одинаковый количественный и качественный состав, различаются строением, физическими и химическими свойствами.

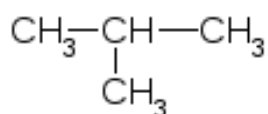
Виды изомерии:

1. Структурная изомерия:

а) изомерия углеродного скелета

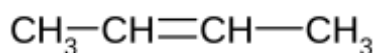
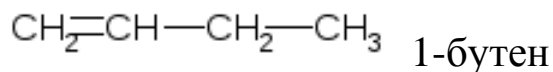


бутан



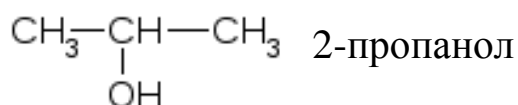
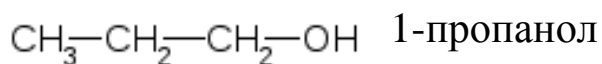
2-метилпропан (изобутан)

б) изомерия положения двойной (тройной) связи



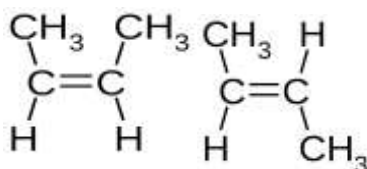
2-бутен

в) изомерия положения функциональной группы



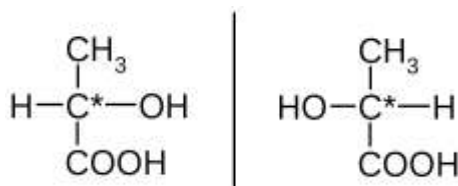
2. Stereoisomerism (spatial):

а) геометрическая: цис-, трансизомерия. Обусловливается различным пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи; возникает из-за отсутствия вращения вокруг двойной связи.



цисбутен-2 трансбутен-2

б) оптическая, или зеркальная, изомерия – это вид пространственной изомерии (стереоизомерия), зависящей от асимметрии молекулы, т.е. от пространственного расположения четырех различных атомов или групп атомов вокруг асимметрического атома углерода. Оптические изомеры (стереоизомеры) относятся друг к другу, как предмет к его зеркальному изображению. Такие оптические изомеры называются антиподами, а их смеси в равных количествах того и другого называются рацемическими смесями. В этом случае они являются оптически неактивными веществами, так как каждый из изомеров вращает плоскость поляризации света в противоположную сторону. Молочная кислота имеет 2 антипода, число которых определяется по формуле $2^n = \text{числу изомеров}$, где n – число асимметричных атомов углерода.



Гомологический ряд

Соединения, сходные по химическим свойствам, состав которых отличается друг от друга на группу CH_2 , называются гомологами. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют гомологический ряд. Группа CH_2 называется гомологической разностью.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений. Зная свойства одного из членов гомологического ряда, можно сделать выводы о свойствах других представителей того же ряда.

Углеводороды – органические соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и водорода.

Алканы – предельные углеводороды (насыщенные). Общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Простейший представитель – метан CH_4 .

Гомологами метана являются:

этан C_2H_6	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
пропан C_3H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
бутан C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
пентан C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
гексан C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
гептан C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

и т.д.

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – непредельные углеводороды (ненасыщенные), содержащие двойную связь между атомами углерода. Состав молекул всех членов гомологического ряда может быть выражен одной общей формулой C_nH_{2n} .

Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 гибридизации и имеют валентный угол 120° .

Простейшим алкеном является этилен (C_2H_4).

Гомологический ряд:

C_2H_4 ; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ – этен (этилен), его радикал $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$ – винил

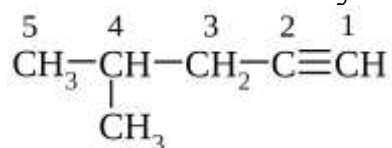
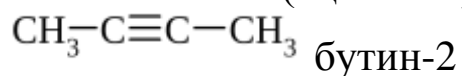
C_3H_6 ; $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ – пропен (пропилен)

C_4H_8 ; $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$ – бутен-1 (бутилен)

и т.д.

Алкины (ацетиленовые углеводороды) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ – это непредельные (ненасыщенные) углеводороды, которые имеют одну тройную связь.

Представители:

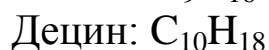
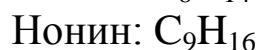
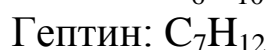
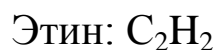


4-метилпентин-1

Структурная изомерия алкинов, как и алкенов, обусловлена строением углеродной цепи и положением в ней тройной связи.

Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации.

Гомологический ряд алкинов:



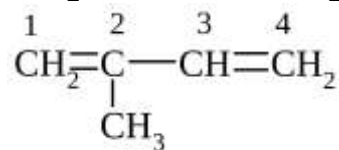
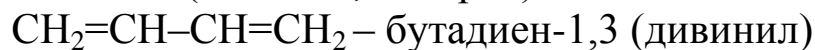
и т.д.

Алкадиены $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ – класс углеводородов, содержащих две двойных связи углерод-углерод.

Для них характерна структурная изомерия и цис-, трансизомерия.

По физическим свойствам диеновые углеводороды могут быть газами и твердыми веществами.

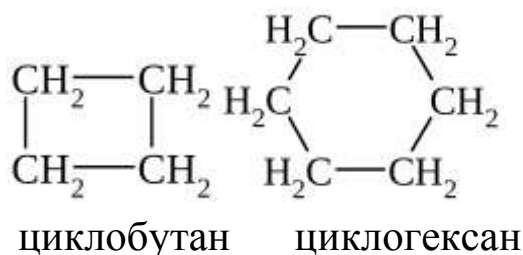
Промышленное значение имеют диены с сопряженными двойными связями (дивинил, изопрен).



изопрен (2-метил-1,3-бутадиев)

Алициклические углеводороды

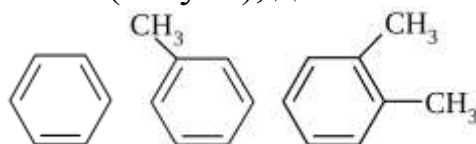
Соединения, в которых углеродные цепи образуют циклы, не обладающие ароматическим характером, относятся к алициклическим углеводородам.



Ароматические углеводороды

К ароматическим углеводородам относятся все карбоциклические соединения, содержащие бензольное кольцо.

Гомологический ряд ароматических углеводородов открывает бензол, затем идет метилбензол (толуол), диметилбензол (ксилол) и т.д.



бензол толуол ортоксилол

Они содержатся в нефти, в каменноугольной смоле.

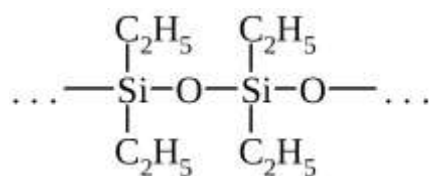
Галогенпроизводные углеводородов

Галогенопроизводные углеводородов – это органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводородах на атомы галогена. Например, CH_3Cl – хлористый метил, CHCl_3 – хлороформ, CCl_4 – четыреххлористый углерод. Характерной особенностью галогенопроизводных является легкость замещения атома галогена на другие атомы или группы атомов, поэтому их широко используют для синтеза различных соединений.

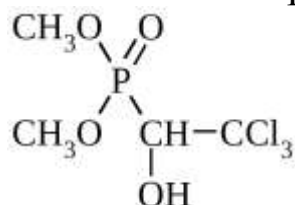
Элементоорганические соединения

Металлоорганические соединения все шире применяются в промышленности. Очень многие металлы могут занимать место углерода в органических молекулах или связывать эти молекулы в более сложные соединения.

Представителем элементоорганических соединений является силикон – каучук из кремнезема.



Элементоорганические соединения чаще всего в своем составе содержат фосфор и являются сильными отравляющими веществами.



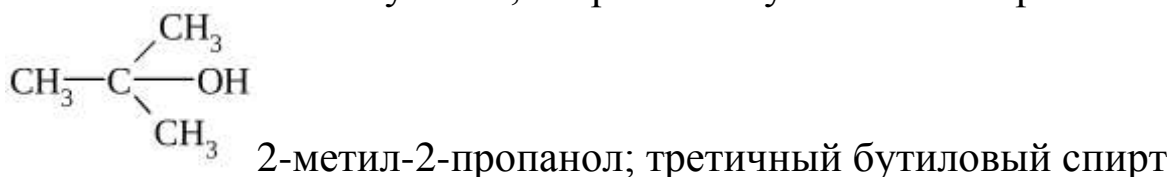
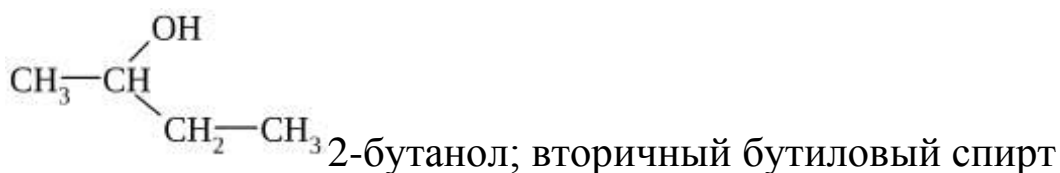
хлорофос

Но есть и фосфорорганические соединения, применяемые как лекарственные препараты.

Спирты

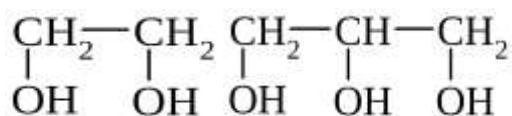
Спирты – это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу –ОН. По числу гидроксильных групп в молекуле спирты делятся на одноатомные, двухатомные и т.д.

Различают первичные, вторичные, третичные одноатомные спирты (изомерия положения гидроксильных групп). Для спиртов существует и структурная изомерия.



По международной (систематической) номенклатуре в названии спирты имеют окончание «ол» – метанол, этанол, однако низшим спиртам дают и тривиальные названия (винный спирт).

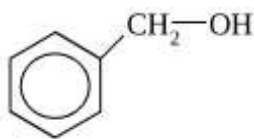
Представителями многоатомных спиртов являются этиленгликоль, глицерин.



этиленгликоль глицерин

1,2-этандиол 1,2,3-пропантриол

Спирты могут быть предельными ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$, этиловый спирт) и непредельными ($\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—OH}$, аллиловый спирт). Ароматические спирты в своем составе имеют бензольное кольцо и боковую цепь.

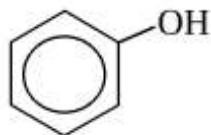


бензиловый спирт

Фенолы

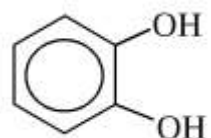
Фенолами называются производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного ядра замещены гидроксильными группами.

а) одноатомные



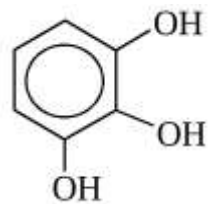
фенол

б) двухатомные



пирокатехин

в) трехатомные



пирогаллол

Органические кислоты

Карбоновые кислоты – это органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу —COOH , являющуюся функциональной группой.

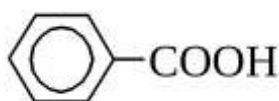
Кислоты бывают одно- и многоосновные, предельные, непредельные, ароматические и др.

Гомологический ряд одноосновных органических кислот: муравьиная HCOOH , уксусная CH_3COOH , масляная $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

Гомологический ряд двухосновных кислот: щавелевая $\text{COOH}-\text{COOH}$, малоновая $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, янтарная $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$.

Непредельные кислоты содержат в радикале одну или несколько кратных связей: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – акриловая; $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – олеиновая; $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – линолевая и т.д.

Ароматические кислоты начинают свой гомологический ряд с бензойной кислоты.



Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны имеют общие формулы $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$ и $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ соответственно.

Карбонильная группа $\text{C}=\text{O}$ высокореакционноспособна, поэтому альдегиды и кетоны широко используются для синтеза многих органических соединений.

Эфиры

Простые эфиры можно рассматривать как продукты замещения атома водорода в гидроксильной группе спиртов на углеводородный радикал. В молекулах этих соединений два углеводородных радикала связаны через оксигруппу $-\text{O}-$, которую часто называют поэтому «кислородным мостиком». Общая формула простых эфиров $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$.

Сложные эфиры можно считать производными карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы замещен на углеводородный радикал, что делает понятными их названия.

Липиды

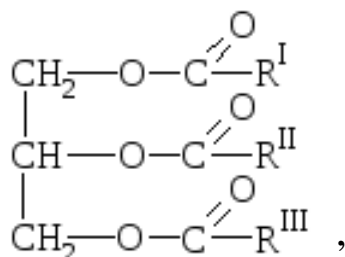
К липидам относятся органические вещества, многие из которых являются сложными эфирами жирных высокомолекулярных кислот и многоатомных спиртов, – это жиры, фосфатиды, воска, стероиды, жирные высокомолекулярные кислоты и др.

Липиды находятся главным образом в семенах растений, ядрах орехов, а в животных организмах – в жировой и нервной тканях, особенно в мозгу животных и человека.

Жиры

Природные жиры представляют собой смеси сложных эфиров трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот, т.е. смеси глицеридов этих кислот.

Общая формула жира



где R^{I} , R^{II} , R^{III} – углеводородные радикалы высших жирных кислот нормального строения с четным числом углеродных атомов. В состав жиров могут входить остатки как насыщенных, так и ненасыщенных кислот.

Амины

Аминами называют продукты замещения атомов водорода в аммиаке на углеводородный радикал. В зависимости от радикала различают амины жирного ряда (алкиламины), ароматические амины (ариламины) и смешанные амины.

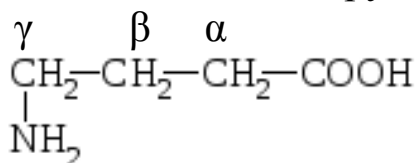
В зависимости от числа атомов водорода, замещенных радикалами в молекуле аммиака, амины делятся на первичные, вторичные и третичные.

Название аминов является производным от названия входящих в них радикалов: $\text{NH}_2 - \text{CH}_3$ – метиламин; $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH} - \text{CH}_3$ – метилэтиламин.

Аминокислоты

Аминокислоты – это производные органических кислот, содержащие в радикале одну или несколько аминогрупп (NH_2).

По рациональной номенклатуре их названия имеют приставку «амино» и буквы греческого алфавита (α -, β -, γ - и т.д), указывающие положение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе.



4-аминобутановая
(γ -аминомасляная)

Контрольные вопросы

1. Строение, классификация и номенклатура молекул органических веществ.

2. Положения теории строения органических веществ А.М. Бутлерова. Классификации органических соединений по различным принципам. Правила построения названий органических соединений по систематической (рациональной и заместительной) номенклатуре.

3. Углеводороды. Строение молекул. Классификация. Номенклатура. Изомерия.

4. Спирты и фенолы. Основные представители.

5. Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны. Строение молекул.

6. Карбоксильные соединения. Карбоновые кислоты. Сложные эфиры. Строение молекул.

7. Азотсодержащие органические соединения. Строение молекул. Белки. Аминокислоты как производные карбоновых кислот.

ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Основные понятия химии: атом, молекула, химический элемент, моль, валентность, степень окисления, относительные атомные и молекулярные массы, молярная масса.

2. Стехиометрические законы химии: сохранения массы веществ, постоянства состава, кратных отношений, объемных отношений, эквивалентов, закон Авогадро и следствия из него.

3. Современная модель строения атома. Ядро и электронная оболочка. Изотопы и изобары.

4. Представление о корпускулярно-волновом дуализме электрона в атоме. Электронное облако. Атомная орбиталь.

5. Многоэлектронные атомы. Квантовые числа. Принцип Паули. Максимальное число электронов на энергетическом уровне, подуровне.

6. Электронные и электронно-графические формулы атомов. Правило Хунда.

7. Распределение электронов в атоме. Правило Клечковского и последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней.

8. Периодическая система и Периодический закон Д.И. Менделеева. Периодическое изменение свойств элементов по периодам и группам.

9. Структура Периодической системы Д.И. Менделеева. Физический смысл порядкового номера, номера группы и периода.

10. Зависимость свойств элементов от строения электронных оболочек атомов. Расположение элементов в Периодической системе. S-, p-, d-элементы.

11. Периодическая система в свете учения о строении атома: физический смысл номера периода, группы, подгруппы. Объяснение периодического изменения свойств элементов.

12. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Изменение этих величин в периодах и группах. Металлы и неметаллы в Периодической системе элементов.

13. Общие представления о химической связи. Виды химической связи и ее природа.

14. Образование ковалентной связи. Полярная и неполярная ковалентная связь. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

15. Свойства ковалентной связи: энергия, длина, направленность, насыщенность. Поляризуемость ковалентной связи. Явление гибридизации при образовании ковалентной связи. Структура молекул.
16. Ионная связь и ее свойства.
17. Водородная связь. Биологическая роль водородной связи.
18. Общие представления о химической связи. Металлическая связь.
19. Понятие о химической кинетике. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.
20. Скорость химических реакций. Основной закон химической кинетики. Константа скорости реакции.
21. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации. Правило Вант-Гоффа.
22. Понятие о катализаторах. Гомогенный и гетерогенный катализ. Биокатализаторы.
23. Обратимые химические реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия и ее вывод на основе закона действия масс.
24. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных реакциях. Смещение равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления. Принцип Ле-Шателье.
25. Понятие о растворах. Значение растворов в природе, технике и жизни человека и животных. Растворимость.
26. Растворы, их общая характеристика. Способы выражения концентрации растворов.
27. Общая характеристика растворов. Первый и второй законы Рауля.
28. Явления диффузии и осмоса в растворах неэлектролитов. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа. Роль диффузии и осмоса в биологических процессах живых организмов.
29. Основные положения теории электролитической диссоциации. Механизм диссоциации. Роль растворителя.
30. Теория электролитической диссоциации. Электролиты и неэлектролиты. Роль растворителя в процессе диссоциации. Сольватация и гидратация ионов.
31. Диссоциация кислот и оснований. Ступенчатая диссоциация. Диссоциация амфотерных электролитов.
32. Определение кислот, солей и оснований с точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса и протолитической теории Бренстеда – Лоури.

33. Количественные характеристики процесса электролитической диссоциации: степень диссоциации и константа диссоциации. Их взаимосвязь. Сильные и слабые электролиты. Активность и коэффициент активности.

34. Расчет концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в водных растворах кислот и оснований. Кислотно-основные индикаторы.

35. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН. Методы определения рН растворов.

36. Буферные растворы. Биологическая роль буферных растворов.

37. Кислотно-щелочное равновесие и главные буферные системы в организме человека и животных. Расчет рН буферного раствора.

38. Гидролиз солей. Типы гидролиза. Значение гидролиза в природе, технике и жизни человека и животных.

39. Гидролиз солей. Константа гидролиза, степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от температуры, концентрации. Способы определения рН раствора.

40. Произведение растворимости. Условия образования и растворения осадков. Характеристика ненасыщенных, насыщенных и пересыщенных растворов.

41. Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Ее физический смысл. Объяснение процессов окисления и восстановления с электронной точки зрения.

42. Методы составления уравнений окисления-восстановления. Показать на конкретных примерах.

43. Окислительно-восстановительные потенциалы. Уравнение Нернста. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

44. Основные классы и номенклатура неорганических соединений.

45. Комплексные соединения. Классификация и номенклатура. Равновесия в растворах координационных соединений. Константы устойчивости комплексных соединений.

46. Строение, классификация и номенклатура молекул органических веществ.

47. Положения теории строения органических веществ А.М. Бутлерова. Классификации органических соединений по различным принципам. Правила построения названий органических соединений по систематической (рациональной и заместительной) номенклатуре.

48. Углеводороды. Строение молекул. Классификация. Номенклатура. Изомерия.

49. Спирты и фенолы. Основные представители.

50. Карбонильные соединения. Альдегиды и кетоны. Строение молекул.

51. Карбоксильные соединения. Карбоновые кислоты. Сложные эфиры. Строение молекул.

52. Азотсодержащие органические соединения. Строение молекул. Белки. Аминокислоты как производные карбоновых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химии представляет собой важный этап профессиональной подготовки студентов. Данное издание позволяет студентам овладевать техникой химического эксперимента, выработать навыки самостоятельного мышления, наблюдения и обобщения экспериментальных фактов, проводить необходимые расчеты и делать логические выводы.

В книге «Общая химия» рассмотрены основные теоретические вопросы общей, неорганической и органической химии. Приведены лабораторные и контрольные работы.

В процессе изучения теоретических основ химии студенты глубже могут осознать смысл этой науки, научиться правильно понимать конкретный материал и задачи, которые перед ними ставятся. В результате изучающий химию студент, став специалистом, будет владеть не только основами сельскохозяйственного производства, но и отвечать за качество выпускаемой продукции, осознавать социальную значимость своей будущей профессии, обладать высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-пресс, 2010. – 728 с.
2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник / Н.С. Ахметов. – 7-е изд., стереотип. – М. Высшая школа, 2009. – 742 с.
3. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия: учеб. для сельскохозяйственных вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – СПб.: ГРАНИТ, КОСТА, 2009. – 464 с.
4. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2009. – 494 с.
5. Поддубных, Л.П. Химия: учеб. пособие / Л.П. Поддубных; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2018. – 306 с.

Дополнительная литература

1. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник / Я.А. Угай. – 4-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Гранит, 2004. – 463 с.
2. Коровин, Н.В. Общая химия: учебник / Н.В. Коровин. – 11-е изд. – М.: Высшая школа, 2006. – 557 с.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М: Интеграл-Пресс, 2005. – 240 с.
4. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Кислоты и основания	Формула	Константа диссоциации, K (25°C)	pK (25°C)
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Хлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Трихлоруксусная	CCl_3COOH	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Азотистая	$HN0_2$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,87
Валериановая (норм)	$CH_3(CH_2)_3COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,86
Мышьяковая	H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
Мышьяковая (K_2, pK_2)	H_3AsO_4	$1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
Мышьяковая (K_3, pK_3)	H_3AsO_4	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Сернистая (K_1, pK_1)	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
Сернистая (K_2, pK_2)	H_2SO_3	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Угольная (K_1, pK_1)	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Угольная (K_2, pK_2)	$H_2CO_3 (CO_2 + H_2O)$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Фосфорная (K_1, pK_1)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
Фосфорная (K_2, pK_2)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
Фосфорная (K_3, pK_3)	H_3PO_4 (<i>орто</i>)	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
ЭДТА (K_1, pK_1)		$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
ЭДТА (K_2, pK_2)		$2,1 \cdot 10^{-3}$	2,67
ЭДТА (K_3, pK_3)		$6,9 \cdot 10^{-7}$	6,16
ЭДТА (K_4, pK_4)		$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
Аммиак	$NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Мочевина	$CO(NH_2)_2 + H_2O$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Сероводородная	H_2S	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
Сероводородная (K_2, pK_2)	H_2S	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20

**Стандартные окислительно-восстановительные
потенциалы при 25°С**

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	$Li^+ + \bar{e} = Li$	-3,045
K ⁺ /K	$K^+ + \bar{e} = K$	-2,925
Rb ⁺ /Rb	$Rb^+ + \bar{e} = Rb$	-2,925
Cs ⁺ /Cs	$Cs^+ + \bar{e} = Cs$	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	$Ba^{2+} + 2\bar{e} = Ba$	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	$Ca^{2+} + 2\bar{e} = Ca$	-2,866
Na ⁺ /Na	$Na^+ + \bar{e} = Na$	-2,714
Mg ²⁺ /Mg	$Mg^{2+} + 2\bar{e} = Mg$	-2,363
Be ²⁺ /Be	$Be^{2+} + 2\bar{e} = Be$	-1,847
Al ³⁺ /Al	$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al$	-1,662
Mn ²⁺ /Mn	$Mn^{2+} + 2\bar{e} = Mn$	-1,179
Zn ²⁺ /Zn	$Zn^{2+} + 2\bar{e} = Zn$	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	$Cr^{3+} + 3\bar{e} = Cr$	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe$	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	$Cd^{2+} + 2\bar{e} = Cd$	-0,403
Co ²⁺ /Co	$Co^{2+} + 2\bar{e} = Co$	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2\bar{e} = Ni$	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	$Sn^{2+} + 2\bar{e} = Sn$	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	$Pb^{2+} + 2\bar{e} = Pb$	-0,126
2H ⁺ /H ₂	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$	0,000
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu$	+0,337
Ag ⁺ /Ag	$Ag^+ + \bar{e} = Ag$	+0,799
Hg ²⁺ /Hg	$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg$	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	$Pd^{2+} + 2\bar{e} = Pd$	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	$Pt^{2+} + 2\bar{e} = Pt$	+1,190
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3\bar{e} = Au$	+1,498

Значения фундаментальных физических постоянных

Величина	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	c	$299792458 \text{ м} \times \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,6021892 \times 10^{-19} \text{ К}$
Постоянная Планка	h	$6,626176 \times 10^{-34} \text{ Дж} \times \text{с}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022045 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	m_e	$0,9109534 \times 10^{-30} \text{ кг}$ $5,4858026 \times 10^{-4} \text{ а. е. м.}$
Отношение заряда электрона к его массе	e/m_e	$1,7588047 \times 10^{11} \text{ к/кг}^{-1}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726485 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,007276470 \text{ а. е. м.}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6749543 \times 10^{-27} \text{ кг}$ $1,008665012 \text{ а. е. м.}$
Постоянная Фарадея	$\underline{F} = N_A e$	$9,648456 \times 10^4 \text{ к/моль}$
Постоянная Ридберга	R_∞	$1,097373177 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	$a_0 = a/4 \pi R_\infty$	$0,52917706 \times 10^{-10} \text{ м}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,314441 \text{ Дж}/(\text{К} \times \text{моль})$
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,380662 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$

Таблица 4

**Соотношения между значениями
физических единиц энергии**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Эрг	Джоуль	Килограмм-метр	Ватт-час	Калория	Электрон вольт
Эрг	<i>эрг</i>	1	10^{-7}	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$2,778 \cdot 10^{-11}$	$2,388 \cdot 10^{-8}$	$6,242 \cdot 10^{11}$
Джоуль	<i>Дж (Вт·с)</i>	10^7	1	0,10197	$2,778 \cdot 10^{-4}$	0,23889	$6,242 \cdot 10^{18}$
Килограмм-метр	<i>кГм</i>	$9,807 \cdot 10^7$	9,8066	1	$2,724 \cdot 10^{-3}$	2,3427	$6,121 \cdot 10^{19}$
Ватт-час	<i>Вт·ч</i>	$3,60 \cdot 10^{10}$	$3,60 \cdot 10^3$	$3,671 \cdot 10^2$	1	$8,60 \cdot 10^2$	$2,25 \cdot 10^{22}$
Калория	<i>кал</i>	$4,187 \cdot 10^7$	4,1868	0,42685	$1,163 \cdot 10^{-3}$	1	$2,613 \cdot 10^{19}$
Электрон вольт	<i>эВ</i>	$1,61 \cdot 10^{-12}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	$1,634 \cdot 10^{-20}$	$4,450 \cdot 10^{-23}$	$3,828 \cdot 10^{-20}$	1

Таблица 5

**Соотношения между значениями
физических единиц длины**

Единица измерения	Сокращенное обозначение	Ангстрем	Нанометр	Микрометр	Миллиметр	Сантиметр
Ангстрем	<i>Å</i>	1	10^{-1}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-8}
Нанометр	<i>нм</i>	10	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-7}
Микрометр (микрон)	<i>мкм</i>	10^4	10^3	1	10^{-3}	10^{-4}
Миллиметр	<i>мм</i>	10^7	10^6	10^3	1	10^{-1}
Сантиметр	<i>см</i>	10^8	10^7	10^4	10	1
Метр	<i>м</i>	10^{10}	10	10^6	10^3	10^2
Километр	<i>км</i>	10^{13}	10^{12}	10^9	10^6	10^5

Кислотно-основные индикаторы

Название индикатора	Интервал pH		Изменение окраски	
	в воде	в ацетоне	кислая форма	щелочная форма
Метилловый фиолетовый	0,13–0,5	–	Желтая	Зеленая
Метилловый зеленый	0,1–2,0	–	Желтая	Зеленая
Метилловый фиолетовый	1,0–1,5	–	Зеленая	Синяя
Тимоловый синий	1,2–2,8	2,4–4,0	Красная	Желтая
Тропеолин 00	1,4–3,2	–	Красная	Желтая
Метилловый фиолетовый	2,0–3,0	–	Синяя	Фиолетовая
β -Динитрофенол	2,4–4,0	–	Бесцветная	Желтая
α -Динитрофенол	2,8–4,4	–	Бесцветная	Желтая
Метилловый оранжевый	3,0–4,4	1,0–2,7	Красная	Желтая
Бромфеноловый синий	3,0–4,6	6,5–8,3	Желтая	Синяя
Конго-красный	3,0–5,2	–	Сине-фиолетовая	Красная
Ализариновый красный	3,7–5,2	–	Желтая	Фиолетовая
γ -Динитрофенол	4,0–5,4	–	Бесцветная	Желтая
Метилловый красный	4,4–6,2	1,7–3,7	Красная	Желтая
<i>n</i> -Нитрофенол	5,6–7,6	–	Бесцветная	Желтая
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	11,4–12,8	Желтая	Синяя
Нейтральный красный	6,8–8,0	–	Красная	Желтая
Тропеолин 000	7,6–9,0	–	Коричнево-желтая	Малиново-красная
Тимоловый синий	8,0–9,6	–	Желтая	Синяя
Фенолфталеин	8,2–10,0	–	Бесцветная	Красная
Тимолфталеин	9,4–10,5	–	Бесцветная	Синяя
Тропеолин 0	11,0–13,0	–	Желтая	Оранжево-коричневая
Индигокармин	11,6–14,0	–	Синяя	Желтая

**Произведение растворимости
малорастворимых электролитов при 25°C**

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Fe(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-16}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-12}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-13}$
Al(OH) ₃	$5 \cdot 10^{-33}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AlPO ₄	$5,7 \cdot 10^{-19}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
BeCO ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	PbCl ₂	$1,56 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-8}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-14}$
CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Zn(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-17}$
CuCO ₃	$1,6 \cdot 10^{-19}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Cu(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-19}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.caic.ru



Д.И. Менделеев
1834-1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА →

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР →

Rb
РУБИДИЙ
85,468

НАЗВАНИЕ ЭЛЕМЕНТА
 ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

■ s-элементы

□ p-элементы

■ d-элементы

□ f-элементы

Периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ												
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			IX		
1	1 H Водород 1,008												2 He Гелий 4,003
2	3 Li Литий 6,941	4 Be Бериллий 9,0122	5 B Бор 10,811	6 C Углерод 12,011	7 N Азот 14,007	8 O Кислород 15,999	9 F Фтор 18,998						10 Ne Неон 20,179
3	11 Na Натрий 22,99	12 Mg Магний 24,312	13 Al Алюминий 26,98	14 Si Кремний 28,086	15 P Фосфор 30,974	16 S Сера 32,064	17 Cl Хлор 35,453						18 Ar Аргон 39,948
4	19 K Калий 39,102	20 Ca Кальций 40,08	21 Sc Скандий 44,956	22 Ti Титан 47,88	23 V Ванадий 50,941	24 Cr Хром 51,996	25 Mn Марганец 54,938	26 Fe Железо 55,849	27 Co Кобальт 58,933	28 Ni Никель 58,7			36 Kr Криптон 83,8
5	37 Rb Рубидий 85,468	38 Sr Стронций 87,62	39 Y Иттрий 88,906	40 Zr Цирконий 91,224	41 Nb Ниобий 92,906	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технеций [98]	44 Ru Рутений 101,07	45 Rh Родий 102,905	46 Pd Палладий 106,4			54 Xe Ксенон 131,3
6	55 Cs Цезий 132,905	56 Ba Барий 137,34	57-71 Лантаноиды	72 Hf Гафний 178,49	73 Ta Тантал 180,948	74 W Вольфрам 183,85	75 Re Рений 186,207	76 Os Осний 190,2	77 Ir Иридий 192,22	78 Pt Платина 195,09			86 Rn Радон [222]
7	87 Fr Франций [223]	88 Ra Радий [226]	89-103 Актинοиды	104 Rf Резерфордий [261]	105 Db Дубний [262]	106 Sg Сисройгий [263]	107 Bh Борий [262]	108 Hn Хазний [265]	109 Mt Мейтнерий [266]	110			
	Высшие оксиды	RO	RO ₂	RO ₃	RO ₅	RO ₃	RO ₂	RO ₂	RO ₃	RO ₄			
	Летучие водородные соединения	R ₂ O	RO	RO ₂	RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR					

ЛАНТАНОИДЫ

57 La Лантан 138,905	58 Ce Церий 140,12	59 Pr Прозерий 140,908	60 Nd Неодим 144,24	61 Pm Прометий [145]	62 Sm Самарий 150,4	63 Eu Европий 151,96	64 Gd Гадолиний 157,25	65 Tb Тербий 158,928	66 Dy Диспрозий 162,5	67 Ho Гольмий 164,93	68 Er Эрбий 167,26	69 Tm Тулий 168,934	70 Yb Иттербий 173,04	71 Lu Лютеций 174,967
----------------------------	--------------------------	------------------------------	---------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac Актиний [227]	90 Th Торий 232,038	91 Pa Протактиний [231]	92 U Уран 238,029	93 Np Нептуний [237]	94 Pu Плутоний [244]	95 Am Америций [243]	96 Cm Кюрий [247]	97 Bk Берклий [247]	98 Cf Калифорний [251]	99 Es Эйнштейний [252]	100 Fm Фермий [257]	101 Md Менделеевий [258]	102 No Нобелий [259]	103 Lr Лоуренсий [260]
---------------------------	---------------------------	-------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------------	----------------------------	------------------------------

ШКАЛА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ (ПО ПОЛИНГУ)

Cs	K	Na	Ca	Mg	Al	B	P	H	C	S	I	Br	Cl	N	O	F
0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,6	2,0	2,1	2,1	2,5	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M	M
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	H	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

↑ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

Список обозначений

- pH – водородный показатель
 pOH – гидроксидный показатель
 M – молярная масса вещества
 V – объем
 $M_э$ – молярная масса эквивалента
 C – концентрация
 $C_M (M)$ – молярная концентрация
 $C_э (N)$ – молярная концентрация эквивалента (нормальность)
 T – титр
 a – активность
 K – константа равновесия
 K^a – константа кислотной диссоциации
 K^b – константа основной диссоциации
 K_w – ионное произведение воды
 pK – показатель константы
 pT – показатель титрования
 I – ионная сила раствора
 Z – заряд иона
 f_{\pm} – коэффициент активности
 S – растворимость
ПР – произведение растворимости
ПК – произведение концентраций ионов в растворе малорастворимого электролита
 α – степень диссоциации
 h – степень гидролиза

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Методические рекомендации по изучению дисциплины.....	5
Правила работы в химической лаборатории и техника безопасности.....	7
Общие требования к выполнению лабораторных работ и ведению лабораторного журнала.....	9
Глава 1. Основные положения и законы химии. Номенклатура и классификация неорганических соединений.....	10
Глава 2. Строение вещества.....	23
2.1. Периодический закон. Современные представления о строении атомов.....	23
2.2. Химическая связь.....	37
Глава 3. Учение о химическом процессе. Закономерности протекания химических реакций.....	46
Лабораторная работа. Скорость химических реакций.....	57
Лабораторная работа. Химическое равновесие.....	59
Глава 4. Химические системы.....	62
4.1. Дисперсные системы.....	62
4.2. Растворы.....	65
4.3. Теория электролитической диссоциации.....	72
4.4. Растворы неэлектролитов.....	77
4.5. Протолитическая теория Бренстеда – Лоури.....	79
4.6. Сильные электролиты в растворах. Теория Дебая – Хюккеля....	81
4.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН.....	90
4.8. Буферные растворы.....	97
Лабораторная работа. Электролитическая диссоциация.....	104
4.9. Гидролиз солей.....	107
Лабораторная работа. Гидролиз солей.....	113
Глава 5. Равновесия в гетерогенных системах.....	116
Глава 6. Окислительно-восстановительные реакции.....	124
Лабораторная работа. Окислительно-восстановительные реакции.....	137
Глава 7. Комплексные соединения.....	139
Глава 8. Основы органической химии.....	149
Вопросы к экзамену.....	162
Заключение.....	166
Библиографический список.....	167
Приложение.....	168

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Поддубных Людмила Петровна

Электронное издание

Редактор Т.М. Мастрич

Подписано в свет 29.05.2019. Регистрационный номер 261
Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117
e-mail: rio@kgau.ru