

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
Красноярский государственный аграрный университет

*Е.В. Грачёва, О.В. Дёмина*

## ХИМИЯ

*Рекомендовано научно-методическим советом Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по всем специальностям*

Красноярск 2009

ББК 24я73

Г 78

*Рецензент Рубчевская Л.П. – д-р хим. наук, проф. СибГТУ*

**Грачева, Е.В.**

Г 78 **Химия:** учеб.-метод. пособие / Е.В. Грачёва, О.В. Дёмина / Краснояр. гос. аграр. у-т. – Красноярск, 2009. – 260 с.

В пособии изложены современные представления о строении атомов, химической связи, общих закономерностях химических процессов, растворах, дисперсных системах, электрохимических процессах, рассматриваются вопросы химии металлов и неметаллов, понятие о полимерах.

Предназначено для самостоятельных занятий студентов всех специальностей.

ББК 24я73

Г 78

© Грачёва Е.В., Дёмина О.В., 2009  
© Красноярский государственный  
аграрный университет, 2009

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исключительно важным является наличие у студентов, будущих специалистов, базы знаний по общеобразовательным дисциплинам – химии, физике, математике. Без самостоятельной работы над этими предметами, основу которой, несомненно, составляет выполнение упражнений и решение задач, усвоение общеобразовательных дисциплин на требуемом уровне невозможно. Сборники задач и упражнений, решения типовых задач, методические разработки-консультации по решению являются в этом смысле важнейшей учебной литературой.

Специалист сельскохозяйственного производства должен обладать достаточными знаниями в области химии. Изучение курса химии способствует развитию логического химического мышления, позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии и овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Знание химии необходимо для успешного изучения последующих общенаучных и специальных дисциплин.

Учебный процесс в вузе значительно отличается от учебного процесса в школе. В вузе нет ежедневных заданий и повседневного контроля их выполнения. Для молодого человека, только что окончившего среднюю школу, переход от учения при постоянной опеке к самостоятельному распределению времени часто бывает трудным. Студент надеется, что впереди ещё много времени и что потом все можно успеть. Начинайте работу сразу, буквально с первых дней каждого семестра. Целесообразно распределяйте занятия по месяцам и неделям семестра. Равномерная работа – основное условие успешного обучения в вузе. В умственном труде «штурмовщина» приводит к более печальным последствиям. Текст учебника или конспекта, прочитанный даже несколько раз, но усталым студентом, который осознает, что времени не хватает, просто не усваивается, не закрепляется в памяти. Все усилия оказываются напрасными, а часто и вредными. Перенапряженный мозг бессилён что-либо усвоить.

**Самостоятельной** (внеаудиторной) работе студента отводится в учебном процессе значительное время. Цель самостоятельной работы

– закрепление и углубление теоретических знаний, полученных на лекциях и лабораторно-практических занятиях, развитие практических навыков и умения применять теоретические знания для решения конкретных задач.

К внеаудиторной работе относятся:

- работа над учебниками и учебными пособиями;
- подготовка к лабораторно-практическим занятиям;
- подготовка к контрольным работам, зачетам и экзаменам.

Рабочий день студента составляет 9 часов: 6 часов аудиторных занятий и 3 часа самостоятельной работы. Добиться хороших результатов в учебе можно лишь при правильном и четком расписании рабочего дня, если спланировать работу на каждый день недели в соответствии с графиком учебных занятий.

**Работа с книгой.** Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них. (Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике). Изучая курс, обращайтесь и к предметному указателю в конце книги. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнения реакций: старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. Внимательно прочитайте текст, выделенный шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнения реакций.

Вникайте в сущность того или иного вопроса и не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. *Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.* Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и вносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т. п.

*Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы.* Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала.

Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не рекомендуется. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену. Изучение

курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

**Лекции.** Это основной вид учебных занятий. На лекциях студент знакомится с ключевыми научными положениями и методологией изучения дисциплины, с новейшими достижениями науки и техники. Именно на лекции студент получает прочные, фундаментальные основы по предмету для последующего, более углубленного и детального самостоятельного изучения по учебнику и специальной литературе. Лекционный курс закрепляется на лабораторных занятиях.

Содержание лекций значительно отличается от учебника. Обычно лектор подчеркивает важные, существенные моменты, помогая тем самым слушателям отделить главное от второстепенного, ставит проблему и в ходе изложения материала показывает пути её решения.

Чтобы получить от лекции максимум знаний, студенту необходимо научиться внимательно слушать и уметь кратко записывать её содержание, т. е. составлять конспект. Умело составленный конспект лекции станет основным руководством при самостоятельном изучении дисциплины по учебнику, будет незаменимым пособием при подготовке к лабораторным занятиям, при выполнении домашних заданий, подготовке к сдаче зачетов и экзаменов.

При конспектировании лекции нужно придерживаться следующих правил:

- 1) записи по каждой дисциплине вести в отдельной тетради, четко и аккуратно;
- 2) конспектировать содержание лекции надо кратко, своими словами, стремясь записать основное содержание;
- 3) при конспектировании полезно применять общепринятые сокращения и условные обозначения наиболее распространенных понятий (для каждой дисциплины можно выбрать свою схему сокращений);
- 4) следует выделять заголовки разделов, подразделов, основные формулы, выводы, основные положения, ключевые схемы и т. д.;
- 5) не забывать оставлять место в тетради (вертикальные поля или обратную сторону листа) для добавлений из учебника или учебного пособия.

Чтобы все это выполнить, студенту рекомендуется внимательно слушать излагаемый материал, стараясь понять суть и разобраться в

деталей и выкладках. Материал запоминается тем крепче, чем больше труда затрачивается на его усвоение. При конспектировании работают слуховая, зрительная и моторная памяти. Исключение даже одной из них ведет к снижению качества восприятия лекции.

Содержание каждой новой лекции, как правило, базируется на предыдущих лекциях, и лектор излагает материал с расчетом, что бы студенты поняли и усвоили прочитанное ранее. Поэтому перед каждой лекцией необходимо проработать по конспекту предыдущий материал. Если это делать регулярно, то студент будет чувствовать себя уверенно, получит прочные, фундаментальные знания.

Лекции дают принципиальные установки, которые затем развиваются, объясняются и иллюстрируются при выполнении лабораторных работ. Именно лекциям принадлежит направляющая роль в организации всего учебно-воспитательного процесса, в координации всех других организационных форм обучения в высшей школе.

В ходе лекции вы имеете возможность с помощью преподавателя осваивать предлагаемую информацию, учиться слушать, обобщать, делать выводы, сжато фиксировать материал (составлять логические схемы, таблицы, выделять и фиксировать главную мысль). Лекционный материал будет вам полезен для дальнейшей работы по программе курса.

Посещение лекций не является обязательным компонентом допуска к экзамену, но мы настоятельно рекомендуем посещать лекции и активно работать на них. Это поможет структурировать, систематизировать материал и как результат успешно сдать экзамен.

**Задачи.** Письменные самостоятельные задания являются важным компонентом изучения курса. Они помогут вам проработать теоретический материал, систематизировать и применить к решению практических примеров и задач. Эти задания могут показаться сложными, но они позволят перейти от стадий усвоения теоретического материала, к стадии его применения.

Неумение решать задачи, субъективно ощущаемое теми, кто имеет пробелы в знании школьного курса или осваивает курс химии после большого перерыва в учебе, значительно ограничивает результативность занятий.

В то же время это неумение и следующий за ним отказ от попыток решать задачи приводит к тому, что некоторые знания и навыки вообще не формируются при таких занятиях даже при самых больших затратах времени. В частности, в ходе решения задач происхо-

дит усвоение на уровне перехода от формальных (заученных) определений к пониманию их физического смысла.

Развивается логическое мышление на химическом материале, позволяющее увязать полученные знания в систему. Появляются навыки в использовании справочных данных, табличных величин. Выполнение расчетов приводит к формированию навыков вычисления величин на требуемом уровне точности, к использованию вычислительной техники, вообще к навыкам расчетов и количественной оценки.

Решение задач – важнейший способ контроля или самоконтроля знаний, необходимый для коррекции усвоения.

Для выработки умений решения задач по химии необходимо начать с выполнения упражнений и решения задач, которые содержат основные понятия, фундаментальные химические категории, расчеты по химическим формулам, а также задачи с использованием основных химических законов.

# 1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

## Учебная программа раздела

*Материя и вещество. Атом, молекула, химический элемент. Валентность и степень окисления элемента. Атомная и молекулярная массы. Количество вещества – моль.*

*Основные положения и формулировки фундаментальных химических теорий и законов: атомно-молекулярная теория, закон сохранения массы и энергии, Периодический закон, теория химического строения вещества. Основные положения и формулировки газовых законов химии: простых объемных отношений, Авогадро, уравнение Менделеева-Клапейрона.*

*Основные положения и формулировки стехиометрических законов химии: постоянства составов, эквивалентов, кратных отношений. Понятие химического эквивалента элемента и соединения. Молярная масса эквивалента и молярный эквивалентный объем.*

## Краткие теоретические сведения

Повторим основные понятия химии.

*Атом* – электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

*Химический элемент* – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

*Молекула* – наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию.

Масса атома (абсолютная,  $m$ ) выражается в килограммах, граммах:

$$m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг, или } 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г;}$$
$$m(\text{O}) = 2,67 \cdot 10^{-26} \text{ кг, или } 2,67 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Пользоваться в расчетах такими цифрами неудобно, поэтому используются не абсолютные, а относительные единицы массы.

*Атомная единица массы* (а. е. м.) –  $1/12$  масса атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ :



$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m(\text{C}) = \frac{2,0 \cdot 10^{-23}}{12} = 1,667 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

*Относительная атомная масса* ( $A_r$ ) – величина, равная отношению абсолютной массы атома к атомной единице массы (а. е. м.):

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\text{а.е.м.}}; \quad A_r(\text{O}_2) = \frac{2,67 \cdot 10^{-23} \text{ г}}{1,667 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = 16.$$

*Относительная молекулярная масса* ( $M_r$ ) – величина, равная отношению массы молекулы к атомной единице массы:

$$M_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\text{а.е.м.}}; \quad M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3,00 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18.$$

Таким образом, относительная атомная и молекулярная массы показывают, во сколько раз масса атома данного элемента и масса молекулы данного вещества больше одной а. е. м.

*Моль* ( $\nu$ ) – количество вещества, содержащее столько структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в углероде  $^{12}\text{C}$  с массой 0,012 кг.

Число частиц в моле любого вещества называется постоянной Авогадро и обозначается  $N_A$ :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль.

*Молярная масса* ( $M$ ) вещества  $X$  равна отношению массы ( $m$ ) вещества к соответствующему количеству вещества ( $\nu$ ):

$$M(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\nu(\text{X})}.$$

Молярная масса устанавливает связь между количеством вещества и его массой и обозначается кг/моль или г/моль:

$$M(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = \frac{20 \text{ г}}{0,5 \text{ моль}} = \frac{4 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 40 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса численно равна относительной молекулярной массе. Например,  $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$ ,  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$  г/моль.

*Молярный объем* ( $V_m$ ) – отношение объема газообразного вещества к количеству вещества в этом объеме при любых условиях:

$$V_m = \frac{V}{\nu(X)}.$$

При нормальных условиях (н. у.) объем 1 моль любого газа равен 22,4 литра и называется *молярным объемом газа* при нормальных условиях.

*Эквивалентом* называется реальная или условная частица вещества X, которая в кислотно-основной реакции равноценна по химическому действию одному иону водорода или в окислительно-восстановительных реакциях одному электрону.

*Фактор эквивалентности*  $f(X)$  – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода или одному электрону в реакции:

$$f(X) = \frac{1}{z}.$$

*Число эквивалентности*  $z$  – переменная величина, зависящая от состава вещества или конкретной химической реакции, в которую вступает данное вещество.

Число эквивалентности для атома A в соединении соответствует его степени окисления (с. о.),  $z = (\text{с. о.})$ , тогда  $f(A) = \frac{1}{\text{с. о.}}$ .

Число эквивалентности кислоты соответствует её основности в данной реакции, т. е. числу ионов водорода ( $n_{H^+}$ ), замещенных в реак-

ции, тогда  $f(\text{кислоты}) = \frac{1}{n_{H^+}}$ . Таким же образом определяется число эквивалентности для кислой соли.

Число эквивалентности основания соответствует его кислотности в данной реакции, т. е. числу гидроксид-ионов ( $n_{OH^-}$ ), замещенных

металлом в реакции, тогда  $f(\text{основания}) = \frac{1}{n_{OH^-}}$ .

*Молярная масса эквивалента* ( $M_{\text{экв}}$ ) вещества X – масса вещества количеством 1 моль эквивалентов, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{экв}} = f \cdot M = \frac{1}{z} \cdot M.$$

*Молярный объем эквивалента* ( $V_{\text{экв}}$ ) – объем вещества количеством 1 моль эквивалентов.

### Примеры решения задач

Пример 1. Какое количество вещества оксида меди(II) содержится в 120 г его массы?

Решение. Относительная молекулярная масса  $M_r(\text{CuO}) = 64 + 16 = 80$ , следовательно молярная масса  $M(\text{CuO}) = 80$  г/моль.

Находим количество вещества по формуле:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{120 \text{ г}}{80 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль.}$$

Пример 2. Сколько атомов содержится в 5 моль фосфора?

Решение. Фосфор количеством вещества 1 моль содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов, следовательно, фосфор количеством вещества 5 моль содержит  $5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,0 \cdot 10^{24}$  атомов.

Пример 3. Масса азота объемом 1 л при нормальных условиях равна 1,25 г. Определите относительную молекулярную массу азота.

Решение. Находим массу 22,4 л (1 моль) азота:

$$\begin{aligned} 1 \text{ л } \text{N}_2 &- 1,25 \text{ г,} \\ 22,4 \text{ л } \text{N}_2 &- x \text{ г.} \end{aligned}$$

$$x = \frac{22,4 \text{ л} \cdot 1,25 \text{ г}}{1 \text{ л}} = 28 \text{ г}$$

Молярная масса азота составляет

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{28 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = 28 \text{ г} \quad 28 \text{ г/моль.}$$

Пример 4. 0,075 г металла вытесняет из раствора никелевой соли 0,183 г никеля, а из раствора кислоты – 70 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите молярные массы эквивалентов металла и никеля.

Решение. Задачу решают по закону эквивалентов: «Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов (объемам)»:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв1}}}{M_{\text{экв2}}}.$$

В условии задачи количество выделившегося водорода дано в объемных единицах. Поэтому в выражении закона эквивалентов масса и молярная масса эквивалента газа заменяются объемом и молярным объемом эквивалента:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{экв1}}(\text{Me})}{M_{\text{экв2}}(\text{H}_2)}.$$

Молярный объем эквивалента водорода (объем, занимаемый молярной массой эквивалента газа при нормальных условиях):

$$\frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

Рассчитываем молярную массу эквивалента металла:

$$\frac{0,075}{0,07} = \frac{M_{\text{экв1}}(\text{Me})}{11,2}, \quad M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{0,075 \cdot 11,2}{0,07} = 12 \text{ г/моль}.$$

Зная молярную массу эквивалента металла, по закону эквивалентов можно определить молярную массу эквивалента никеля:

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{Ni})} = \frac{M_{\text{экв1}}(\text{Me})}{M_{\text{экв2}}(\text{Ni})}, \quad \frac{0,075}{0,183} = \frac{12}{M_{\text{экв2}}(\text{Ni})},$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Ni}) = \frac{0,183 \cdot 12}{0,075} = 29,28 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. При сгорании трёхвалентного металла в количестве 23,48 г было получено 44,40 г его оксида. Какой металл был сожжен? Определите массу оксида.

Решение. Чтобы определить, какой металл был сожжен, рассчитаем его молярную массу эквивалента по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{экв}}(\text{Me})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{экв}2}(\text{O}_2)}, \quad M_{\text{экв}}(\text{Me}) = \frac{23,48 \cdot 8}{20,92} = 9 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль, а массу соединившегося с металлом кислорода определяем из соотношения:

$$m(\text{Me}_2\text{O}_3) = m(\text{Me}) + m(\text{O}_2), \quad m(\text{O}_2) = 44,40 - 23,48 = 20,92 \text{ г.}$$

Из формулы  $A(\text{Me}) = M_{\text{экв}}(\text{Me}) \cdot n$  рассчитываем атомную массу металла:

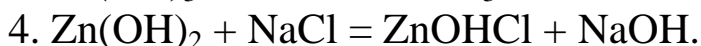
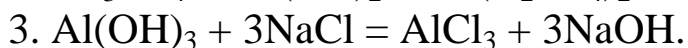
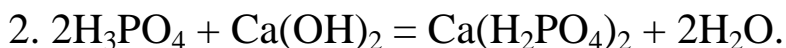
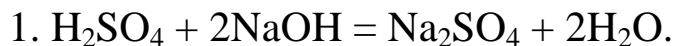
$$A_{\text{Me}} = 9 \cdot 3 = 27 \text{ г.}$$

По Периодической системе Д. И. Менделеева определяем, что металл с атомной массой 27 – алюминий. Формула оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Его молярная масса эквивалента:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = M_{\text{экв.}}(\text{Al}) + M_{\text{экв.}}(\text{O}_2);$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль.}$$

Пример 6. Определите молярные массы эквивалентов кислот и гидроксидов в реакциях:



Решение. Молярные массы эквивалентов сложных веществ могут иметь различные значения (в зависимости от реакции, в которую они вступают).

Молярная масса эквивалента кислоты (гидроксида) равна ее молекулярной массе, деленной на количество атомов водорода (для гидроксида на количество  $\text{OH}^-$  групп), замещенных в данной реакции другими атомами или ионами.

В первой реакции в молекуле серной кислоты 2 атома водорода замещаются на металл, во второй – 1 атом водорода фосфорной кислоты замещается на металл, поэтому

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1} = \frac{98}{1},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

Соответственно в 3-й и 4-й реакциях в гидроксидах замещаются на хлорид-ионы три и одна гидроксогруппы соответственно, и их молярные массы эквивалентов равны:

$$M_{\text{ЭКВ}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M[\text{Al}(\text{OH})_3]}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль,}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{M[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{1} = \frac{99,4}{1} = 99,4 \text{ г/моль.}$$

Пример 7. На реакцию с 13,61 г дигидрофосфата калия израсходовано 5,61 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия и напишите уравнения реакции.

Решение. Молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия можно рассчитать по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{m(\text{KOH})} = \frac{M(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{M_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH})},$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH})}{m(\text{KOH})}.$$

Молярная масса эквивалента гидроксида калия рассчитывается из соотношения (пример 6):

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KOH}) = \frac{M(\text{KOH})}{n} = \frac{56,1}{1} = 56,1 \text{ г/моль,}$$

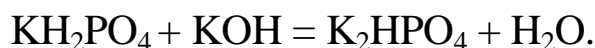
$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{13,61 \cdot 56,1}{5,61} = 136,1 \text{ г/моль.}$$

Чтобы написать уравнения реакции, необходимо рассчитать число молей дигидрофосфата калия, вступивших в реакцию. Для этого разде-

лим молекулярную массу дигидрофосфата калия на его молярную массу эквивалента:

$$\frac{M(KH_2PO_4)}{M_{\text{экв}}(KH_2PO_4)} = \frac{136,1}{136,1} = 1 \text{ моль.}$$

Уравнение реакции имеет вид



Пример 8. В оксиде пятивалентного элемента его содержание составляет 43,67 %. Назовите элемент и напишите формулу оксида.

Решение. Из условия задачи следует, что 100 г оксида содержат 43,67 г элемента и  $100 - 43,67 = 56,33$  г кислорода. Молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль. По закону эквивалентов массы взаимодействующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов, поэтому молярная масса эквивалента искомого элемента равна

$$M_{\text{экв}}(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э}) \cdot M_{\text{экв}}(O_2)}{m(O_2)} = \frac{43,67 \cdot 8}{56,33} = 6,20 \text{ г/моль}$$

Так как элемент пятивалентен, то молярная масса его равна

$$M(\text{Э}) = M_{\text{экв}}(\text{Э}) \cdot n = 6,20 \cdot 5 = 31,0 \text{ г/моль.}$$

В периодической системе элементов это фосфор, формула оксида фосфора(V) –  $P_2O_5$ .

### Вопросы для самоподготовки

1. Какое значение атомно-молекулярное учение имеет для химии?
2. Что такое химический элемент, атом, молекула?
3. Что такое абсолютная и относительная атомная и молекулярная массы?
4. Что такое молярная масса вещества? В каких единицах она выражается?
5. Можно ли связать понятия «моль» и «постоянная Авогадро»?
6. Что такое молярный объем, и в каких единицах он выражается?
7. Какая связь существует между равными объемами различных газов?

8. Дайте определение понятиям эквивалент, молярная масса эквивалента.
9. Приведите формулу математического выражения закона эквивалентов.

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен *знать*:

- что такое абсолютная и относительная атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса, эквивалент и молярная масса эквивалента;
- основные положения атомно-молекулярного учения;
- формулировки основных законов химии – закона сохранения массы и энергии, газовых законов, стехиометрических законов, закона эквивалентов и др.

*Уметь*:

- рассчитывать молекулярную и молярную массу веществ и молярную массу эквивалентов простых и сложных веществ;
- решать задачи, используя основные законы химии.

### Задания

1. Определите массу: а) 0,1 моль NaOH; б) 3 моль HCl; в) 1,5 моль H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
2. Какое количество вещества содержится: а) в 4,9 г Cu(OH)<sub>2</sub>; б) в 0,2 кг NaOH; в) в 0,056 т KOH?
3. Сколько молекул содержится: а) в NaCl массой 5,85 кг; б) в CuO массой 0,5 т; в) в Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> массой 106 кг?
4. Сколько молей содержится в 100 г следующих веществ при нормальных условиях: а) кислорода; б) брома; в) хлора; г) аммиака; д) метана?
5. Определите молекулярную массу газа, если 5 г его при нормальных условиях занимают объем 4 литра.
6. Определите эквивалент и молярную массу эквивалента фосфора, кислорода и брома в соединениях PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HBr.
7. Молярная масса эквивалента трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислите молярную и атомную массу металла, молярную массу эквивалента его оксида и процентное содержание кислорода в оксиде.



8. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58 % кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, мольную массу и атомную массу этого элемента.

9. Один оксид марганца содержит 22,56 % кислорода, а другой – 50,50 %. Вычислите молярную массу эквивалента и стехиометрическую валентность марганца в этих оксидах. Составьте формулы оксидов.

10. Выразите в молях: а)  $6,02 \cdot 10^{22}$  молекул  $C_2H_2$ ; б)  $1,80 \cdot 10^{14}$  атомов  $N_2$ ; в)  $3,01 \cdot 10^{23}$  молекул  $NH_3$ . Чему равна мольная масса указанных веществ?

11. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента  $H_3PO_4$  в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.

12. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярные массы эквивалента металла и его оксида. Чему равна мольная и атомная масса этого металла?

13. 3,04 г некоторого металла вытесняют 0,252 г водорода, 26,965 г серебра и 15,885 г меди из соединений этих элементов. Вычислите молярные массы эквивалентов указанных металлов.

*Ответ: 12,16 г/моль; 107,86 г/моль; 63,54 г/моль.*

14. Оксид металла содержит 28,57 % кислорода, а его фторид 48,72 % фтора. Вычислите молярные массы эквивалента металла и фтора. *Ответ: 20,0 г/моль; 19,0 г/моль.*

15. Напишите уравнения реакций  $Fe(OH)_3$  с хлороводородной (соляной) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) дигидрохлорид; б) гидроксохлорид; в) трихлорид. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента  $Fe(OH)_3$  в каждой из этих реакций.

16. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) дигидроксонитрата висмута(III). Напишите уравнения реакций этих веществ с КОН и определите их эквиваленты и молярные массы эквивалентов.

17. Избытком хлороводородной (соляной) кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) гидроксодихлорида алюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите их эквиваленты и молярные массы эквивалентов.

18. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н. у.). Вычислите молярную массу эквивалента, мольную и атомную массу металла.

19. Исходя из мольной массы углерода и воды, определите абсолютную массу атома углерода и молекулы воды.

*Ответ:*  $2,0 \cdot 10^{-23}$ ;  $3,1 \cdot 10^{-27}$  г.

20. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты  $H_3PO_3$  израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалент, молярную массу эквивалента и основность кислоты. *Ответ:* 0,5 моль; 41 г/моль; 2.

21. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 12,0 г гидроксида натрия. Вычислите молярную массу эквивалента и основность кислоты.

22. При восстановлении 6,50 г оксида трехвалентного металла образовалось 4,45 г этого металла. Вычислите молярные массы эквивалентов оксида металла и металла. Какой это металл?

23. 2,8 г металла взаимодействуют с 4,57 г кислоты, молярная масса эквивалента которой равна 32,67 г/моль. Вычислите молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н. у.). Какой это металл, если валентность его равна двум?

24. Вычислите процентное содержание кислорода в оксиде металла, если молярная масса эквивалента металла равна 8,22 г/моль.

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

### Учебная программа раздела

*Общее представление об атоме. Элементарные частицы атома, атомное ядро, изотопы, изобары, изотоны.*

*Поведение электрона в атоме. Квантовый характер изменения энергии. Двойственная природа электрона. Уравнение Луи де Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Понятие о волновой функции. Уравнение Шредингера.*

*Главное и орбитальное квантовые числа. Магнитное квантовое число. Спин электрона и спиновое квантовое число. Схема строения электронной оболочки атома по четырем квантовым числам. Принцип Паули и следствия из него.*

*Описание электронной оболочки атома электронными формулами и электронографическим методом. Правило Гунда. Спиновая теория валентности.*

*Заполнение электронами энергетических состояний атома согласно принципу минимума энергии. Правила Клечковского. Порядок за-*

*полнения электронами энергетических уровней и подуровней. Идеальная и реальная схемы.*

*Общая электронная формула атомов, s-, p-, d-, f- элементы. Электронная структура атомов и периодическая система элементов.*

### **Краткие теоретические сведения**

В середине XIX века большинство ученых признали реальное существование атомов и лишь в конце этого века были сделаны открытия, показавшие сложность строения атомов. Первыми обнаруженными в атоме частицами были электроны (1897 г).

Электроны выделяются из самых различных атомов, отсюда было сделано заключение, что они являются составной частью всех элементов. Но так как электроны заряжены отрицательно, а атом в целом электронейтрален, очевидно, в атоме имеется положительно заряженная часть, компенсирующая своим зарядом отрицательный заряд электрона.

Опыты Резерфорда – рассеивание потока  $\alpha$ -частиц (ядра гелия) при прохождении через золотую фольгу, доказавшие существование ядра в атоме, позволили ему предложить планетарную модель строения атома. Эта модель строения атома объясняла многие его свойства. Вместе с тем она имела и ряд противоречий.

Противоречия планетарной модели строения атома Резерфорда были объяснены Бором в 1913 г. Они базировались на квантовой теории света, предложенной М. Планком в 1890 г, и на законах классической механики.

Эти представления, а также установленный факт дискретности энергии электрона в атоме (Дж. Франк, Г. Герц, 1912) позволили Н. Бору предложить свою модель атома, получившую название *квантовой модели строения атома*.

Предложенная модель строения атома, позволила Н. Бору описать поведение электрона в атоме водорода и предсказать полный спектр его излучения (поглощения). Вместе с тем она содержала и ряд недостатков.

Данная модель была шагом вперед по сравнению с моделью Резерфорда, но и она была несовершенна, так как механически переносила представления макромира в микромир.

Дальнейшее развитие теории строения атома связано с квантовой механикой. Было установлено, что *фотон света обладает двойственной, корпускулярно-волновой природой*. Это означает, что он является

частицей (корпускулой), так как производит давление, не способен дробиться, может выбивать электрон из атома элемента.

В 1924 году Луи де Бройль, используя уравнение А. Эйнштейна и М. Планка, предположил наличие корпускулярно-волновой двойственности у электрона, что было отражено в уравнении де Бройля  $\lambda = \frac{h}{mv}$ .

Двойственная природа электрона в 1927 году была подтверждена экспериментально учеными США, Англии и СССР независимо друг от друга. Было обнаружено, что электроны обладают не только массой и зарядом, но также дифракцией и интерференцией.

В 1926 году Э. Шредингер получил уравнение, связывающее энергию электрона с его волновым движением, с пространственными координатами волновой функции  $\psi$ . В квантовомеханической форме волновое уравнение Шредингера для атома водорода имеет вид:

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

где  $r$  – радиус орбиты движения электрона;  $e$  – заряд электрона;  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $H$  – функция Гамильтона, характеризующая определенный способ выражения общей энергии системы;  $E$  – полная энергия электрона для любого заданного значения волновой функции  $\psi$ ;  $\partial x$ ,  $\partial y$ ,  $\partial z$  – изменение координат положения электрона в пространстве.

Волновые функции  $\psi$ , являющиеся решением волнового уравнения Шредингера, получили названия *орбиталей*, которые описывают пространственное распределение электронной плотности вокруг ядра. Различают несколько видов орбиталей: s-, p-, d-, f-...

Атом – квантовая система, т. е. система микрочастиц, поведение которых описывается законами квантовой механики. Согласно этим законам, энергетическое состояние электрона в атоме описывается при помощи четырех квантовых чисел:  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – орбитальное или побочное квантовое число,  $m_l$  – магнитное квантовое число,  $m_s$  – спиновое квантовое число.

*Главное квантовое число ( $n$ ) характеризует энергию электрона на квантовом уровне и удаленность его от ядра. Оно принимает целочисленные значения от единицы до бесконечности:*

$$n = 1, 2, 3, \dots \infty.$$

Состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме. Каждый энергетический уровень соответствует номеру периода в периодической таблице Д. И. Менделеева.

Чем больше значение главного квантового числа, тем больше энергия электрона на энергетическом уровне и тем дальше он расположен от ядра.

*Орбитальное квантовое число ( $l$ ).* В многоэлектронных атомах энергия электрона зависит и от главного, и от орбитального ( $l$ ) квантовых чисел. Поэтому состояния электрона с разными значениями  $l$  называют энергетическими подуровнями электрона в атоме.

*Энергия электрона на энергетическом подуровне и форма электронного облака определяется орбитальным квантовым числом  $l$ .*

Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$ :

$$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1).$$

При  $n = 1$   $l$  имеет одно значение ( $l = 0$ ), т. е. один подуровень.

При  $n = 2$   $l$  имеет два значения ( $l = 0; 1$ ), т. е. два подуровня.

При  $n = 3$   $l$  имеет три значения ( $l = 0, 1, 2$ ), т. е. три подуровня.

Таким образом, данному значению  $n$  соответствует такое же количество значений орбитального квантового числа. *Номер энергетического уровня ( $n$ ) равен количеству подуровней в нём.*

Подуровням присвоены буквенные обозначения в соответствии со значениями орбитальных квантовых.

Обычно говорят об s-, p-, d-, f-подуровнях, s-, p-, d-, f-электронных облаках и соответственно об s-, p-, d-, f-электронах. Граничная поверхность s-электрона представляет собой сферу, у p-облаков – форма гантелей, или объемных восьмерок, расположенных вдоль каждой из координатных осей, у d-электронов четыре облака имеют форму четырехлопастных лепестков, а пятое имеет форму объемной восьмерки с пояском по центру.

Электронное облако не имеет четко очерченных границ в пространстве. Можно говорить лишь о его плотности, о вероятности пребывания электрона в каждой фиксированной точке пространства, которая определяется квадратом абсолютного значения волновой функции  $|\Psi|^2$ . Обычно проводят граничную поверхность, которая заключает около 90 % заряда и массы электрона.

При записи цифрой указывается главное квантовое число, а затем буквой – орбитальное квантовое число. Например, 2p означает, что у электрона  $n = 2$ ,  $l = 1$ ; 3d означает, что  $n = 3$ ,  $l = 2$ .

Ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной и зависит от величины и знака *магнитного квантового числа*  $m_l$ , которое принимает значения  $m_l = -l, 0, +l$  и определяет количество ориентаций электронных облаков в пространстве, а также энергию электрона в каждой ориентации.

Например:

Если  $l = 0$  (s-орбиталь), то  $m_l = 0$ , т. е. имеется одна ориентация s-облака; если  $l = 1$  (p-орбиталь), то  $m_l = -1, 0, 1$ , т. е. возможны три ориентации p-облаков; если  $l = 2$  (d-орбиталь), то  $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ , т. е. возможны пять ориентаций d-облаков.

*Спиновое квантовое число* ( $m_s$ ). При исследовании атомных спектров, а именно эффекта Зеемана (расщепление линий в спектрах под действием магнитного поля), было введено понятие собственного момента количества движения электрона, которое характеризует вращение его вокруг собственной оси в двух противоположных направлениях и сопровождается появлением собственного магнитного поля.

Это понятие экспериментально подтвердили в 1925 году английские ученые С. Гоудсмит и Г. Уленбек.

Спиновое квантовое число (спин) – это собственный угловой момент вращения электрона и принимает значения  $m_s = \pm 1/2$ .

Графически спин электрона обозначается стрелкой вверх  $\uparrow$  или вниз  $\downarrow$ , что отвечает вращению электрона вокруг собственной оси по или против часовой стрелки.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням определяется следующими положениями.

1. Принцип запрета В. Паули (1924 г.): *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы, или в атоме не может быть даже двух электронов в одинаковом энергетическом состоянии.*

Следовательно, в атоме все электроны разные, независимо от их количества. Это значит, что каждая атомная орбиталь с определенными значениями квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых противоположны по знаку.

1. Следствия из принципа Паули.

1. *Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа  $2n^2$ .*

2. Максимальное число электронов на энергетическом подуровне равно  $2(2l + 1)$ , где  $l$  – орбитальное квантовое число.

2. Правило Гунда (Хунда) предложено в 1927 году ученым Ф. Гундом, согласно которому определяется порядок заполнения орбиталей. Орбитали в пределах энергетического подуровня сначала заполняются все по одному электрону, затем их занимают вторые электроны.

Орбиталь обычно обозначают в виде квадрата  $\square$ , внутри которого изображают стрелками электроны с разными значениями спинового квантового числа ( $\uparrow\downarrow$ ). Число орбиталей на подуровне равно количеству значений магнитного квантового числа.

3. Правила В. М. Клечковского.

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

Осложнений не возникает до подуровня 3d у элементов IV периода. Для 3d подуровня  $n = 3$ ,  $l = 2$ , тогда  $(n + l) = 5$ ; для 4s-подуровня  $n = 4$ ,  $l = 0$ , тогда  $(n + l) = 4$ , поэтому будет заполняться сначала 4s-, а затем 3d-подуровень

В этом случае порядок заполнения определяет *второе правило Клечковского: при одинаковых значениях ( $n + l$ ) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа.* Таким образом, после 4s-подуровня начинает заполняться подуровень 3d. Заполнение 3d-подуровня завершается у атома цинка. Эти элементы называются d-элементами или переходными элементами.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням (электронная формула) осуществляется в следующей последовательности:

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

Атомное ядро. Изотопы. Известно, что радиус атома составляет примерно  $10^{-8}$  см, радиус ядра –  $10^{-13}$  см. Сопоставим на примере атома водорода, имеющего только один электрон, массы атома водорода ( $m_H$ ) и электрона ( $m_e$ )

$$\frac{m_e}{m_n} = \frac{0,9109 \cdot 10^{-27} \text{ Г}}{1,6730 \cdot 10^{-24} \text{ Г}} = \frac{1}{1837}.$$

Отсюда видно, что *практически вся масса атома сосредоточена в ядре*, которое почти в 100000 раз меньше размера атома.

Ядро атома состоит из протонов (p) и нейтронов (n). *Протон* – элементарная частица в составе атомного ядра массой  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г, имеющая положительный заряд  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл. Протон был открыт в 1920 году английским физиком Э. Резерфордом.

*Нейтрон* – элементарная частица в составе атомного ядра массой  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г. Не заряжена. Нейтрон был открыт в 1932 году английским физиком Дж. Чедвиком. Сумму протонов и нейтронов называют нуклонами.

Так как практически вся масса атома сосредоточена в ядре, можно считать, что массовое число (округленная относительная атомная масса) А равно сумме протонов и нейтронов. Число нейтронов в ядре равно разности между массовым числом и числом протонов. В свою очередь число протонов равно числу электронов и равно заряду ядра атома или его порядковому номеру в периодической системе элементов.

*Изотопы* – разновидности атомов, имеющих одинаковые заряды ядер, но разные атомные массы (за счет разного числа нейтронов в ядре), например,  $^{24}\text{Mg}$  и  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ .

Самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер ( $\alpha$ -частицы), называется радиоактивностью.

### Примеры решения задач

Пример 1. Определите количество протонов и нейтронов в ядре атома платины.

Решение. Символ ядра атома обозначается символом соответствующего элемента. Слева вверху над символом указывается массовое число (А), слева внизу – заряд атома (Z), численно равный порядковому номеру элемента.

Согласно современным представлениям, ядро атома состоит из положительно заряженных протонов (p) и не обладающих электрическим зарядом нейтронов (n). Массовое число атома и есть сумма прото-



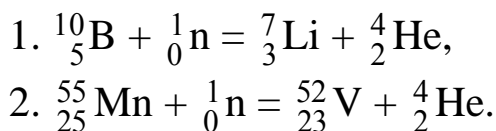
нов и нейтронов. Число протонов равно порядковому номеру элемента (т. е. его положительному заряду), тогда количество нейтронов находим по разности между массовым числом и порядковым номером элемента:  $A - Z = N$ .

Для платины с зарядом ядра 78 число протонов равно 78, а число нейтронов рассчитываем по разности атомной массы и заряда ядра атома:

$$195 - 78 = 117. \quad {}_{78}^{195}\text{Pt} (78 \text{ p}, 117 \text{ n}).$$

Пример 2. При бомбардировке нейтронами изотопов  ${}_{5}^{10}\text{B}$  и  ${}_{25}^{55}\text{Mn}$  выделяется  $\alpha$ -частица и образуются изотопы  ${}_{3}^{7}\text{Li}$  и  ${}_{23}^{52}\text{V}$ . Составьте в полной и сокращенной формах уравнения протекающих ядерных реакций.

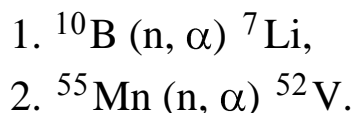
Решение. При записи уравнения ядерной реакции в левой части пишут вступающие в реакцию частицы, в правой – продукты реакции. При этом следует учитывать законы сохранения заряда и массы частиц. Массы электронов и позитронов не учитываются. Уравнения ядерных реакций:



Суммы массовых чисел и зарядов в левой и правой частях равны:

$$\begin{aligned} 1. & \quad 10 + 1 = 7 + 4, & \quad 5 + 0 = 3 + 2, \\ 2. & \quad 55 + 1 = 52 + 4, & \quad 25 + 0 = 23 + 2. \end{aligned}$$

При сокращенной записи уравнения вначале указывают символ исходного ядра, в скобках пишут бомбардирующую частицу и образующуюся частицу, а за скобками – символ получающегося ядра:



Пример 3. Электрон в атоме характеризуется набором квантовых чисел:  $n = 3, l = 1, m_l = 0$ . Какая форма записи отражает энергетическое состояние электрона?

Решение. Квантовая химия атомов и молекул состояние каждого электрона описывает волновой функцией  $\psi$ , называемой атомной орби-

тально и характеризуемой набором квантовых чисел. Волновая функция  $\psi$  выводится из уравнения Шредингера, а квантовые числа входят в это уравнения в виде целочисленных параметров. Квантовые числа принимают следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, 7; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1);$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad m_s = \pm 1/2.$$

Главное квантовое число  $n$  характеризует энергию электрона на энергетическом уровне и размер электронного облака, орбитали. При  $n = 3$  электрон находится на третьем энергетическом уровне. При записи электронной формулы главное квантовое число пишется цифрой.

Орбитальное квантовое число  $l$  характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне, определяет значение орбитального момента количества движения электрона и форму электронного облака. Орбитальное квантовое число при записи электронной формулы пишется буквой. При  $l = 0$ , s-подуровень;  $l = 1$ , p-подуровень;  $l = 2$ , d-подуровень;  $l = 3$ , f-подуровень. Соответственно электроны этих подуровней называются s-, p-, d-, f-электронами. По условию задачи  $l = 1$ , это p-электрон.

Магнитное квантовое число  $m_l$  определяет пространственную ориентацию атомной орбитали в магнитном поле и принимает при данном  $l - (2l + 1)$  значений. S-состоянию ( $l = 0$ ) отвечает всегда только одна орбиталь; p-состоянию ( $l = 1$ ) – три орбитали с одинаковой энергией; d-состоянию ( $l = 2$ ) – пять орбиталей и f-состоянию ( $l = 3$ ) – семь орбиталей с одинаковой энергией. В условии задачи  $l = 1$ , этому состоянию отвечают три орбитали:  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , соответственно координатным осям.

Итак, запись, отражающая энергетическое состояние электрона при  $n = 3$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 0$ , будет иметь вид  $3p_z$ .

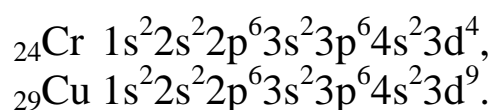
Пример 4. Какой энергетический подуровень заполняется электронами раньше: 5s или 4d; 6s или 5p и почему?

Решение. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней подчиняется принципу «минимума энергии», т. е. вначале заполняются орбитали с меньшей энергией. Энергетическое состояние электрона характеризуется главным и орбитальным квантовыми числами и заполнение орбиталей происходит в последовательности увеличения их суммы ( $n + l$ ). Для 5s-орбитали эта сумма равна  $5 + 0 = 5$ , а для 4d-орбитали  $4 + 2 = 6$ . Поэтому 5s- орбиталь заполняется электронами раньше.

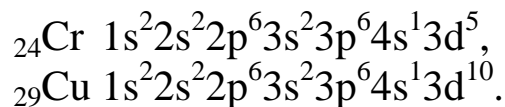
Если сумма главного и орбитального квантовых чисел для двух орбиталей одинакова, то раньше заполняется та, у которой меньше значение главного квантового числа. Так, для 6s- и 5d-орбиталей эти суммы одинаковы ( $6 + 0 = 6$  и  $5 + 1 = 6$ ), поэтому вначале заполняется 5p-орбиталь, а потом 6s.

Пример 5. Напишите электронные формулы атомов хрома и меди. Объясните расположение одного s-электрона на четвертом энергетическом уровне.

Решение. У элементов четвертого периода  ${}_{24}\text{Cr}$  и  ${}_{29}\text{Cu}$ , атомы которых имеют четыре энергетических уровня, следовало бы ожидать, что их электронные формулы имеют вид:



Однако в действительности расположение электронов на внешних уровнях другое, вследствие «провала» одного из электронов 4s-подуровня на 3d-подуровень и получения энергетически более выгодного расположения электронов:



### Вопросы для самоподготовки

1. Кем и когда были открыты электроны, протоны и нейтроны, каковы их масса и заряд? Из каких частиц состоит атомное ядро?
2. В чем сущность теорий строения атома Резерфорда и Бора? Назовите их недостатки.
3. Назовите основные положения квантовомеханической теории строения атома.
4. Сколько подуровней на втором, третьем, четвертом энергетических уровнях?
5. Назовите максимальное число электронов на s-, p-, d-, f-подуровнях.
6. В каких группах и подгруппах периодической системы находятся s- и p-элементы?
7. Как рассчитать максимальное число электронов на энергетическом уровне, подуровне?

8. Какое состояние атома называется нормальным, и какое возбужденным?

9. Почему большинство атомов периодической системы имеют дробные значения?

10. Количеством каких частиц отличаются друг от друга ядра атомов изотопов одного и того же элемента?

11. Что общего у изотопов одного и того же элемента?

12. Какие превращения называют ядерными? Как изменяются массовые числа атомов при различном радиоактивном распаде?

13. Сколько свободных d-орбиталей имеет атом ванадия? Напишите его электронную формулу.

14. Сколько неспаренных электронов находится в основном состоянии в электронных оболочках атомов углерода, серы, хлора?

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен **знать**:

- историю развития представлений о строении атома,
- модели строения атома (Дж. Томпсона, Э. Резерфорда и Н. Бора), их достоинства и недостатки;
- виды элементарных частиц и состав ядра атома;
- двойственность свойств электрона, уравнение де Бройля;
- волновое уравнение Шредингера;
- принцип неопределенности В. Гейзенберга;
- физический смысл порядкового номера элемента;
- изотопы, изобары;
- квантовые числа, их физический смысл;
- принцип Паули и следствия из него;
- распределение электронов на внешнем энергетическом уровне атома в соответствии с правилами Ф. Гунда (Хунда);
- правила В. М. Клечковского.

**Уметь**:

- определять количество электронов и протонов в атоме, зная его порядковый номер;
- вычислять количество нейтронов, содержащихся в разных изотопах одного и того же элемента;

- обосновать волновые и корпускулярные свойства электрона;
- доказать математически, что практически вся масса сосредоточена в ядре;
- составлять электронные и электронно-графические формулы атомов, исходя из их положения в таблице;
- рассчитывать количество энергетических уровней, подуровней и электронов на данном уровне;
- уметь определять форму и расположение электронных облаков в объеме атома, применяя квантовые числа.

### Задания

1. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

2. Напишите электронные формулы атомов фосфора и ванадия. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3. Какое максимальное число электронов может занимать *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

4. Напишите электронные формулы атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

5. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4*s* или 3*d*; 5*s* или 4*p*? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

6. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 29. У последнего происходит провал одного 4*s*-электрона на 3*d*-подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

7. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4*d* или 5*s*; 6*s* или 5*p*? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 43.

8. Что такое изотопы? Чем можно объяснить, что у большинства элементов периодической системы атомные массы выражаются дробным числом? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

9. В чем сущность  $\alpha$ -,  $\beta^-$ - и  $\beta^+$ -радиоактивного распада? Изотоп какого элемента получится в результате последовательного излучения  $4\alpha$ - и  $2\beta$ -частиц с атомным ядром  $^{238}\text{U}$ ?

10. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Какие электроны этих атомов являются валентными?

11. Какую радиоактивность называют искусственной? Изотоп какого элемента образуется в результате ядерной реакции, происходящей при бомбардировке ядер атомов  $^{27}\text{Al}$  протонами, если при этом поглощается один протон и выделяется одна  $\alpha$ -частица? Составьте уравнение этой ядерной реакции.

12. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 28. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

13. Изотоп какого элемента образуется в результате ядерной реакции, происходящей при бомбардировке ядер атомов  $^{54}\text{Fe}$   $\alpha$ -частицами, если при этом поглощается одна  $\alpha$ -частица и выделяется один нейтрон. Составьте уравнение этой ядерной реакции.

14. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число  $m_l$  при орбитальном квантовом числе  $l = 0; 1; 2$  и  $3$ ? Какие элементы в периодической системе носят название s-, p-, d- и f-элементов? Приведите примеры.

15. Какие значения могут принимать квантовые числа  $n$ ,  $l, m_l$  и  $m_s$ , характеризующие состояние электронов в атоме. Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

16. Чем отличается последовательность в заполнении атомных орбиталей у атомов d-элементов от последовательности заполнения их у атомов s- и p-элементов? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 46, учитывая, что, находясь в пятом периоде, атомы этого элемента на пятом энергетическом уровне не содержат ни одного электрона.

17. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит провал одного 4s-электрона на 3d-подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

18. Значение какого квантового числа определяет число s-, p-, d- и f-орбиталей на энергетическом уровне? Сколько всего s-, p- и d-электронов в атоме кобальта?

19. В чем заключается принцип несовместимости Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома  $p^7$  или  $d^{12}$ -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

20. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит провал одного  $5s$ -электрона на  $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

21. Природный магний состоит из изотопов  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . Вычислите среднюю относительную массу природного магния, если содержание отдельных изотопов в процентах соответственно равно 78,6, 10,1 и 11,3.

22. Структура внешнего и предвнешнего электронных слоев атома элемента выражается формулой: а)  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$ ; б)  $5s^2 5p^6 6s^1$ . Определите порядковый номер, название элемента и запишите полную электронную формулу.

### 3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

#### Учебная программа раздела

*Закон Мозли. Периодический закон Д. И. Менделеева. Современная формулировка закона. Причина периодичности изменения свойств элементов и их соединений.*

*Структура периодической системы элементов. Периоды, группы, подгруппы. Периодическое изменение свойств химических элементов. Радиусы атомов и ионов. Энергия ионизации. Энергия сродства к электрону. Электроотрицательность. Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ.*

#### Краткие теоретические сведения

Важнейшая задача химии заключается в изучении свойств элементов, в выявлении общих закономерностей их химического взаимодействия. Самое крупное научное обобщение в решении этой проблемы сделал Д. И. Менделеев, открывший в 1869 году периодический закон и табличное его выражение – периодическую систему элементов. Вследствие этого величайшего открытия стало возможным химическое пред-

видение, предсказание свойств новых химических элементов и соединений.

Формулировка периодического закона, высказанная Д. И. Менделеевым, звучит так: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.*

Периодическая система Д. И. Менделеева является естественной систематикой атомов химических элементов. Новые сведения о строении атома вскрыли физический смысл периодического закона и его философско-научное значение, которое состоит в установлении взаимной связи между всеми химическими элементами, их физическими и химическими свойствами.

Оказалось, что периодичность изменения свойств элементов и их соединений зависит от повторяющейся сходной структуры электронной оболочки их атомов. Химические и некоторые физические свойства являются функцией электронного строения атома, особенно его внешних слоёв.

Д.И. Менделееву пришлось отступить от принципа возрастания атомной массы для трех элементов и поставить аргон  $Z = 18$  (атомная масса 39,948) до калия  $Z = 19$  (атомная масса 39,098), кобальт  $Z = 27$  (атомная масса 58,9332) до никеля  $Z = 28$  (атомная масса 58,70) и теллур  $Z = 52$  (атомная масса 127,60) до йода  $Z = 53$  (атомная масса 126,9045). Отступление сделано исходя из свойств элементов, требовавших именно такой последовательности их расположения.

В современном состоянии периодическая система элементов состоит из 7 периодов и 8 групп, включающих сходные по свойствам элементы. Первые три ряда образуют три малых периода. Последующие периоды – большие имеют по два ряда. Кроме того, начиная с шестого, периоды включают дополнительные элементы лантаноиды (шестой период) и актиноиды (седьмой период), вынесенные за пределы периодов.

В больших периодах наблюдается периодичность изменения свойств внутри самих периодов. Например, высшая валентность по кислороду сначала равномерно растет, затем, достигнув максимума в середине периода, падает до +2, затем снова возрастает и достигает +7 в конце периода.

Периодический закон и периодическая система элементов непрерывно развиваются и уточняются. Доказательством этому служит современная формулировка периодического закона: *свойства элементов,*



*а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.* Таким образом, положительный заряд ядра (а не атомный вес по Менделееву) оказался более точным аргументом, от которого зависят свойства элементов и их соединений.

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от изменения их радиусов по периодам и группам в таблице Д. И. Менделеева. По периодам с ростом заряда ядра радиус атома  $r$ , нм (нанометры) уменьшается, что объясняется увеличением взаимного притяжения электронов и ядер.

По группам с ростом заряда ядра радиусы атомов увеличиваются, так как растет количество энергетических уровней.

Если атом отдает часть своих электронов, то образуются положительно заряженные ионы – катионы, если же он присоединяет электроны, то образуются отрицательно заряженные ионы – анионы. Радиус катиона всегда меньше, а аниона – больше, чем радиус электронейтрального атома.

В периодах слева направо наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических, так как увеличивается количество электронов на внешнем энергетическом уровне. Конечный элемент периода представляет собой инертный (благородный) газ. Каждый последующий период начинается с активного щелочного металла, т. е. *по мере роста атомной массы элементов изменение химических свойств имеет периодический характер.*

Металлы легко отдают внешние электроны, а неметаллы их присоединяют. *Энергия, затрачиваемая на отрыв электронов от атома или иона, называется энергией ионизации (J, эВ).* Ее определяют бомбардировкой атомов или ионов пучком электронов, ускоренных в электрическом поле. Наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов, бомбардирующих атом, достаточна для его ионизации, называется *потенциалом ионизации данного элемента.*

Отрыв каждого последующего электрона идет с большей затратой энергии. Поэтому второй и третий потенциалы ионизации значительно выше первого. Металлические свойства элемента выражены тем сильнее, чем меньше у него потенциал ионизации, чем меньше электронов находится на его внешнем энергетическом уровне и чем дальше они расположены от ядра.

С увеличением заряда ядра в пределах группы потенциал ионизации уменьшается. Это связано с возрастанием радиусов атомов и уве-

личением числа электронных слоев, экранирующих ядро, за счет чего уменьшается его связь с внешними электронами.

По периоду заряд ядра растет, радиус уменьшается, поэтому потенциал ионизации увеличивается, а металлические свойства ослабевают.

*Когда элементы присоединяют электроны, что сопровождается выделением энергии, говорят о сродстве к электрону (E). Оно характерно для неметаллов, а у металлов близко к нулю или отрицательно. Сродство к электрону, так же как и энергию ионизации, измеряют в электронвольтах (эВ). 1 эВ – энергия, которую приобретает электрон в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1В ( $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ). По группе снизу вверх сродство к электрону возрастает, так как уменьшается радиус атома. Самое большое сродство к электрону имеет атом фтора ( $Z = 9$ ), самое минимальное у атома франция ( $Z = 87$ ).*

*Для оценки способности атома данного элемента оттягивать на себя общую электронную плотность введено понятие относительной электроотрицательности (ОЭО), которая возрастает по периодам слева направо и по группам снизу вверх. Электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и сродства к электрону.*

### Примеры решения задач

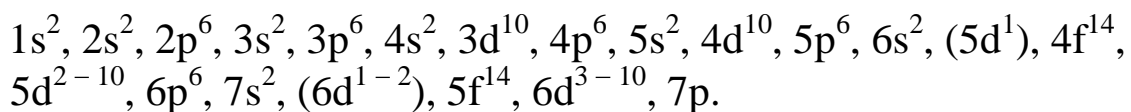
Пример 1. Дайте характеристику элемента хлора и его соединений (с кислородом и водородом) на основании его положения в периодической системе элементов.

Решение. Хлор расположен в VI группе главной подгруппы. Хлор – неметалл, на последнем энергетическом уровне семь электронов, высшая степень окисления в кислородных соединениях равна семи. Высший оксид имеет формулу  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – кислотного характера, его гидроксид является кислотой  $\text{HClO}_4$ . Водородное соединение отвечает формуле  $\text{HCl}$ . Исходя из наличия свободных d-орбиталей на третьем энергетическом уровне, может проявлять в возбужденном состоянии степень окисления +3, +5, +7.

Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся валентные электроны?

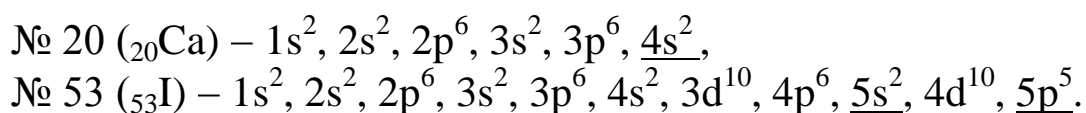
Решение. Порядковый номер элемента, равный заряду ядра атома, указывает число электронов в структуре атома. Согласно принципу

«минимума энергии», заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в следующем порядке:



Цифрой указывается значение главного квантового числа  $n$  – энергетический уровень, буквой – значение орбитального квантового числа  $l$  – энергетический подуровень. Индекс справа вверху показывает число электронов на данном подуровне. Суммарное число индексов должно совпадать с числом электронов в атоме, т. е. с его порядковым номером. При записи электронной формулы используют только главное и орбитальное квантовые числа.

Электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53 имеют вид:



Валентные электроны в атоме расположены на последнем энергетическом уровне и на заполняющемся подуровне. У Ca это  $4s^2$ , у I –  $5s^2 5p^5$ . Поскольку последним заполняется у Ca электронами  $s$ -подуровень, то он относится к семейству  $s$ -элементов, а I – к семейству  $p$ -элементов.

Пример 3. Определите, каким элементам соответствуют приведенные электронные структуры:

- а) ....  $4s^2 3d^6$ ,
- б) ....  $6s^2 5d^1 4f^7$ ,
- в) ....  $5s^2 4d^{10} 5p^2$ ?

Решение. В электронной формуле главное квантовое число  $n$  (пишется цифрой) определяет энергетический уровень и совпадает с номером периода в периодической таблице Д. И. Менделеева. Число валентных электронов (электроны последнего энергетического уровня) равно номеру группы, в котором находится элемент.

В примере 3а  $n = 4$ , следовательно, элемент находится в четвертом периоде. Число валентных электронов (показатель степени в электронной формуле) равно  $2 + 6 = 8$ , т. е. элемент расположен в восьмой группе – это железо.

В примере 3б  $n = 6$  элемент шестого периода заполняется электронами  $f$ -подуровень ( $7\bar{e}$ ) при частично заполненном  $d$ -подуровне

(1ē). Один электрон на d-подуровне имеет лантан № 57, за ним в таблице расположены лантаноиды (№ 58–71, f-элементы) и семь электронов на f-подуровне у гадолиния.

В примере 3в  $n = 5$ , элемент пятого периода. Валентные электроны  $2 + 2 = 4$ , т. е. это элемент четвертой группы – олово.

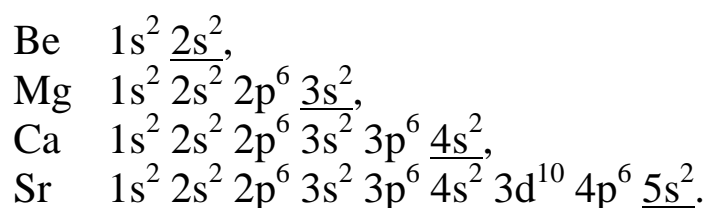
Пример 4. Заряды ядер элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, а свойства простых веществ повторяются периодически. Как это объяснить?

Решение. Д. И. Менделеев заметил, что свойства элементов периодически повторяются с возрастанием значений их массовых чисел. Он расположил открытые к тому времени 63 элемента в порядке увеличения их атомных масс с учетом химических и физических свойств. Д. И. Менделеев считал, что открытый им периодический закон является отражением глубоких закономерностей во внутреннем строении веществ, он констатировал факт периодических изменений свойств элементов, но причины периодичности не знал.

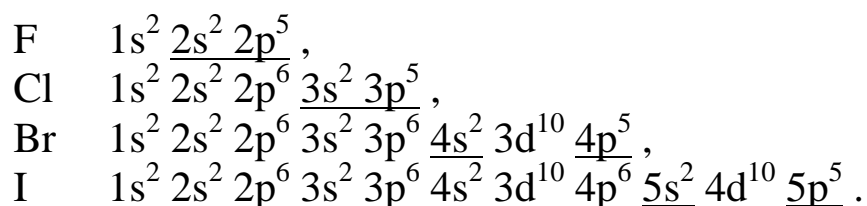
Дальнейшее изучение строения атома показало, что свойства веществ зависят от заряда ядра атомов, и элементы можно систематизировать, основываясь на их электронной структуре. Свойства простых веществ и их соединений зависят от периодически повторяющейся электронной структуры атомов и «электронные аналоги» являются также и «химическими аналогами».

Распишем электронные формулы атомов элементов главных подгрупп второй и седьмой групп.

Элементы второй группы имеют общую электронную формулу валентных электронов  $ns^2$ . Распишем их электронные формулы:



У элементов седьмой группы общая электронная формула валентных электронов  $ns^2 np^5$ , а полные электронные формулы имеют вид:



Итак, электронные структуры атомов периодически повторяются у элементов одной группы, поэтому периодически повторяются и их свойства, так как они зависят в основном от электронного строения валентных электронов. Элементы одной группы имеют общие свойства, но есть и отличия. Это можно объяснить тем, что хотя атомы и имеют одинаковую электронную структуру валентных электронов, но эти электроны расположены на разном расстоянии от ядра, сила притяжения их к ядру при переходе от периода к периоду ослабевает, они становятся более подвижными, что отражается на свойствах веществ.

### Вопросы для самоподготовки

1. Система элементов Д. И. Менделеева, формулировки периодического закона, его философско-научное значение. В каком году был открыт периодический закон?

2. В чем причина периодического изменения свойств элементов и их соединений?

3. Что такое период, группа, подгруппа в периодической таблице и как они связаны со строением атома?

4. Какие подгруппы называются главными, какие побочными?

5. Как изменяются металлические свойства элементов в главной подгруппе и в периоде?

6. Как изменяется относительная электроотрицательность атомов в периодах и группах с увеличением порядкового номера элемента?

7. Найдите в периодической системе самый активный металл и самый активный неметалл.

8. Как по положению элемента в таблице Д. И. Менделеева можно определить:

- состав ядра (число протонов и нейтронов), количество электронов;
- структуру электронной оболочки атома;
- число валентных электронов;
- свойства самого элемента и его основных соединений?

9. Калий и медь элементы одной группы, одного периода, а свойства их резко отличаются (калий очень активный металл, а медь очень пассивна). Причины?

10. Где в периодической системе находятся элементы с амфотерными свойствами?

## Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен *знать*:

- формулировки периодического закона Д. И. Менделеева, его философско-научное значение;
- понятие об энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности атомов;
- периодичность изменения свойств элементов по группам и периодам таблицы Д. И. Менделеева.

*Уметь*:

- определять количество элементов в периодах таблицы Д.И. Менделеева (реальное и максимально возможное);
- устанавливать связь между положением элемента в периодической таблице и электронным строением атома,
- сопоставлять физические и химические свойства элементов, руководствуясь их положением в периодической системе.

## Задания

1. Исходя из положения германия, цезия и технеция в периодической системе, составьте формулы следующих соединений: мета и ортогерманиевой кислот, дигидрофосфата цезия и оксида технеция, отвечающего его высшей степени окисления. Изобразите графически формулы этих соединений.

2. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность s- и p-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

3. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность p-элементов в периоде; в группе периодической системы с увеличением порядкового номера?

4. Что общего в строении атомов лития, натрия, калия?

5. Сколько неспаренных электронов содержится в основном состоянии в электронных оболочках атомов углерода, азота, серы, хлора?

6. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

7. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.

8. Какие элементы образуют газообразные соединения с водородом? В каких группах периодической системы находятся эти элементы? Составьте формулы водородных и кислородных соединений хлора, теллура и сурьмы, отвечающих их низшей и высшей степеням окисления.

9. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

10. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

11. У какого из р-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какой из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атома этих элементов.

12. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос; какой из двух гидроксидов более сильное основание:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ?

13. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хлора и марганца.

14. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

15. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

16. К какому семейству относятся элементы, в атомах которых последний электрон поступает на 4f- и 5f-орбитали? Сколько элементов включает каждое из этих семейств? Как отражается на свойствах этих элементов электронное строение их атомов?

17. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить?

18. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

19. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

20. Какую высшую степень окисления могут проявлять германий, ванадий, марганец и ксенон? Почему? Составьте формулы оксидов данных элементов, отвечающих этой степени окисления.

21. Как изменяется прочность связи в ряду  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ ? Указать причины этих изменений.

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

### Учебная программа раздела

*Химическая связь. Условия её образования, природа и параметры связи. Энергетические кривые взаимодействующих атомов водорода.*

*Ковалентная химическая связь. Одноэлектронный механизм ее образования. Понятие ковалентности элементов. Кратность связи.*

*Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Насыщаемость и направленность ковалентной связи. Структура молекул,  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связи,  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизация электронных облаков и пространственная конфигурация молекул.*

*Полярная и неполярная ковалентная связь. Дипольный момент связи и молекулы. Геометрическая структура молекул.*

*Описание химической связи методом молекулярных орбиталей. Схемы образования  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2^+$  по методу МО. Энергетические схемы образования молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  по методу молекулярных орбиталей (МО).*

*Ионная связь и ее свойства. Понятие электровалентности. Металлическая связь, ее особенности.*

*Водородная связь и ее влияние на физические и химические свойства молекул. Межмолекулярное взаимодействие.*



*Строение и свойства комплексных соединений, их устойчивость. Константа нестойкости комплексного иона. Двойные соли.*

*Комплементарность как структурное соответствие любых молекул или участков молекул, обуславливающих образование специфических комплексов (спиралевидная структура белка).*

### Краткие теоретические сведения

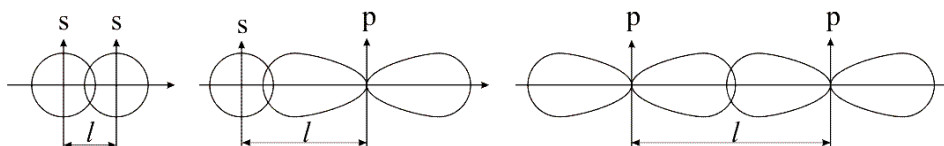
Атомы, соединяясь между собой, приводят к образованию простых и сложных веществ. Как же атомы соединяются друг с другом? Какова природа химической реакции? Учение о химической связи – основная проблема химии. Не зная природы химической связи, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования. От природы, характера сил, действующих между атомами, зависят и свойства соединений.

В настоящее время существует множество методов описания и объяснения химической связи, но природа любой связи едина, она имеет электрическое происхождение, так как при образовании любой связи обязательно принимают участие электроны.

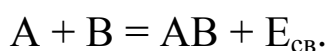
В природе все вещества находятся в виде молекул, а не в виде атомов потому, что энергия молекул ниже, чем энергия исходных атомов. Поэтому можно сказать, что химическая связь является формой выигрыша энергии.

Основными параметрами связи являются её энергия, длина химической связи, валентный угол.

*Длина связи* – расстояние между центрами ядер взаимодействующих атомов в молекуле. Она определяется экспериментально, измеряется в ангстремах (Å) или в нанометрах (нм). Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов. Примеры определения длины ( $l$ ) связи:



*Энергия, которая выделяется при образовании молекулы АВ из атомов А и В, называется энергией связи ( $E_{св}$ ) или затрачивается для отрыва атомов друг от друга ( $E_{разр}$ ). Измеряется в кДж/моль.*

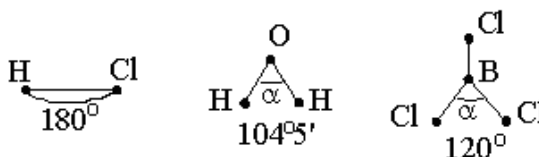


Мерой прочности химической связи является количество энергии, затраченной на ее разрыв:

$$AB = A + B - E_{\text{разр}}, \quad E_{\text{св}} = - E_{\text{разр}}.$$

Длина связи и ее энергия – взаимозависимые величины. Чем связь длиннее, тем она менее прочна и наоборот.

**Валентный угол ( $\alpha$ )** – угол между линиями связи в молекуле. Например, в молекулах HCl, H<sub>2</sub>O, BCl<sub>3</sub>:

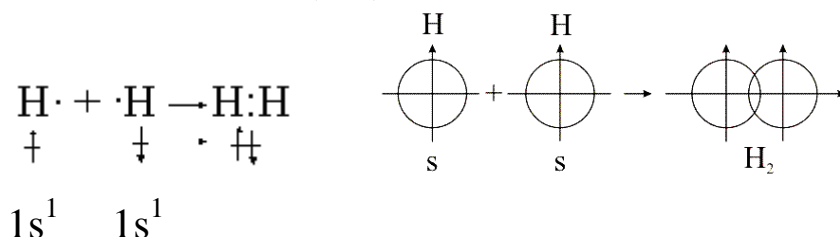


Валентный угол взаимосвязан с пространственной геометрической структурой молекул, характером связи в молекуле.

**Ковалентная связь** между атомами осуществляется за счет образования общих электронных пар. В раскрытии природы химической связи наибольшее распространение получили два квантово-механических способа расчета систем из ядер и электронов:

1. Спиновая теория валентности, или метод валентных схем (ВС).
2. Метод молекулярных орбиталей (ММО).

Американский ученый Льюис предложил изображать химическую связь в виде валентных схем (ВС):



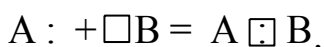
В основе метода спиновой теории валентности или метода валентных схем (ВС), лежат два положения:

1) ковалентная связь осуществляется двумя неспаренными электронами с противоположными спинами, которые образуют общую электронную пару, одновременно принадлежащую двум атомам, как одинаковых элементов, так и разных (одноэлектронный механизм);

2) ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков, которая зависит от размеров электронных облаков, формы орбиталей и способа их перекрывания.

Ковалентная связь образуется не только путем образования общих электронных пар (*одноэлектронный механизм образования связи*), когда каждый атом отдает по 1, 2, 3 или более неспаренных электронов.

Возможен и другой механизм образования связи – *двухэлектронный*, или *донорно-акцепторный*, когда один атом предоставляет для образования связи неподделенную электронную пару (донор), а другой атом принимает её, предоставляя свободную орбиталь (акцептор):



донор      акцептор

Донорно-акцепторный механизм наиболее часто осуществляется при образовании комплексных соединений.

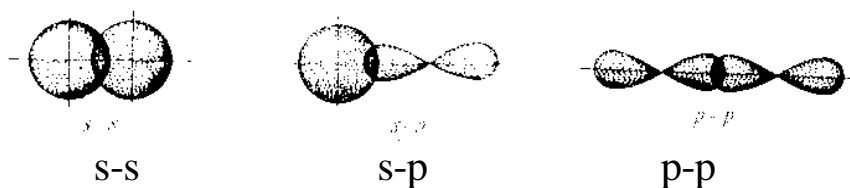
*Насыщаемость* – это способность атома образовывать ограниченное число ковалентных связей. Свойство насыщаемости или его еще называют *ковалентность* элемента, определяется наличием в атоме валентных орбиталей и числом валентных электронов (неспаренных). Число валентных неспаренных электронов может быть увеличено при возбуждении атомов.

Ковалентность атома углерода в невозбужденном состоянии равна 2 ( $C 2s^2 2p^2$ ), а в возбужденном 4 ( $C^* 2s^1 2p^3$ ). Максимальная ковалентность углерода равна 4. Существует молекула  $CH_4$  (метан), так как атом углерода может предоставить именно четыре неспаренных электрона на образование общих электронных пар.

*Направленность* – это важнейшее свойство связи, определяющее геометрию молекул, их пространственную структуру. Причина направленности ковалентной связи заключается в том, что перекрывание орбиталей, образующих химическую связь, происходит в направлении их наибольшей плотности. Так как форма атомных орбиталей и их плотность разная, то связь имеет разное направление.

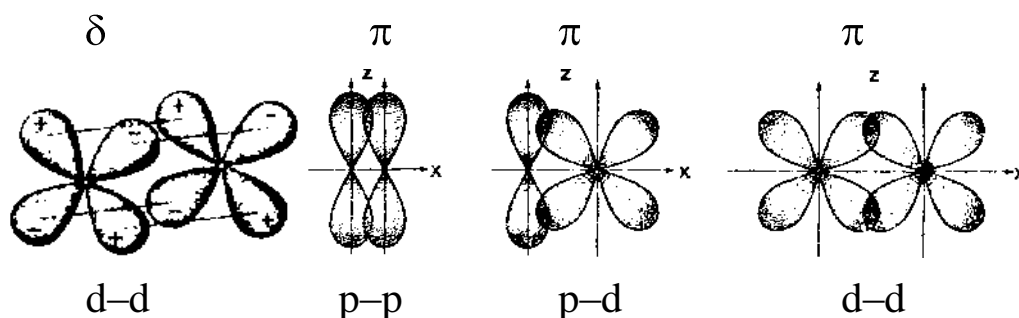
В зависимости от расположения области перекрывания электронных облаков при образовании химической связи различают три вида направленности ковалентной связи, а именно,  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи.

1) *Область перекрывания электронных облаков лежит вдоль линии, связывающей центры взаимодействующих атомов – это  $\sigma$ -связь, самая прочная и самая распространенная. Там, где имеется ординарная связь, это всегда  $\sigma$ -связь.*



2) Область перекрывания электронных облаков лежит в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов и есть две области перекрывания – это  $\pi$ -связь. Она длиннее  $\sigma$ -связи и менее прочная.

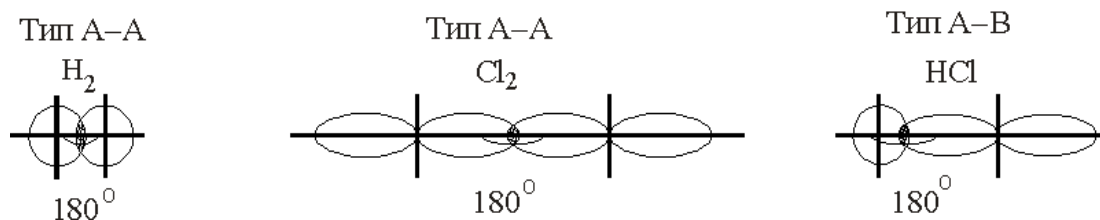
3) Для d-электронных облаков характерно образование  $\delta$ -связи, которая образуется при перекрывании облаков перпендикулярно плоскости расположения их в пространстве, т. е. перекрываются все четыре лепестка d-облаков.  $\delta$ -Связь осуществляется при кратности связи больше трех. Это очень слабая ковалентная связь.



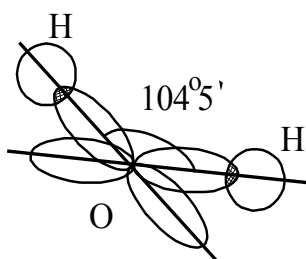
В зависимости от количества атомов, образующих молекулу, и расположения в пространстве линий связей, существуют молекулы самой разной формы. Рассмотрим некоторые из них.

а) Линейные молекулы. Наиболее простая форма образования связи в двухатомных молекулах АА или АВ, когда оба атома одновалентны (валентный угол –  $180^\circ$ ).

В этих случаях электронная плотность симметрично распределена или оттянута к более электроотрицательному атому.



б) Угловые молекулы. Молекулы типа  $A_2B$ , например  $H_2O$ . У атома кислорода валентными являются 2 неспаренных p-электрона ( $O 2s^2 2p^4$ ). Два p-облака обычно располагаются в пространстве под углом  $90^\circ$ . Но в молекуле воды валентный угол составляет  $104^\circ 5'$ . Это объясняется полярностью связи О–Н, т. е. общее электронное облако оттяну-



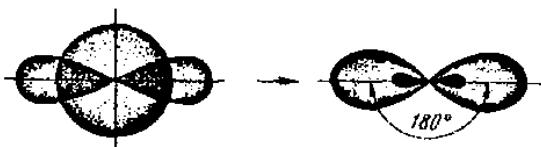
то к более электроотрицательному атому кислорода. На атомах да появляется положительный заряд, и они начинают отталкиваться, увеличивая валентный угол.

в) Пирамидальные молекулы. Молекулы типа  $A_3B$ , например,  $NH_3$ ,  $PH_3$ . Связь в этих молекулах осуществляется тремя неспаренными р-электронными облаками, расположенными под углом  $120^\circ$  по трем координатным осям. Форма молекулы – трехгранная пирамида, построенная на треугольном основании.

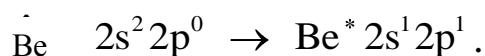


Сложнее происходит образование химической связи у элементов второго периода бериллия, бора, углерода. Здесь участие в образовании связи принимают и s-, и р-электроны. И хотя исходные электронные облака имеют различную форму и энергию, полученные в молекуле связи оказываются равноценными и по длине, и по энергии. Ответ на этот вопрос дает теория гибридизации, разработанная Слейтером и Полингом.

Согласно этой теории химическая связь образуется за счет перекрывания не чистых, а так называемых “гибридных”, смешанных орбиталей. Иначе говоря, при гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей изменяется и образуются новые орбитали одинаковой формы и энергии, из одного s-облака и одного р-облака образуются два sp-гибридных облака.

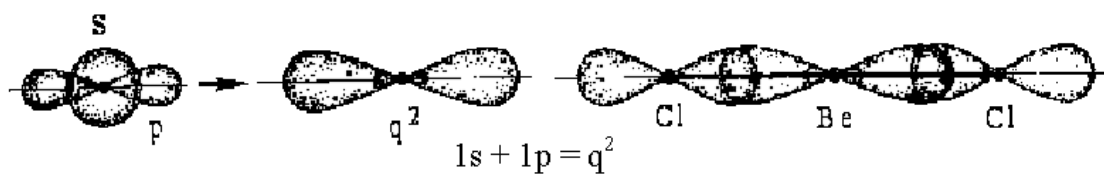


*sp-Гибридизация.* Рассмотрим sp-гибридизацию на примере образования молекулы  $BeCl_2$ .



Для образования химической связи атом бериллия  $Be$  должен перейти в возбужденное состояние  $Be^*$ . Образующийся возбужденный атом  $Be^*$  имеет два неспаренных электрона s и p, которые образуют две

гибридные  $sp$ -орбитали. Атомы хлора  $Cl\ 3s^2\ 3p^5$  отдают для образования связи по одному неспаренному  $p$ -электрону. В результате их взаимодействия образуется линейная молекула,  $BeCl_2$ .

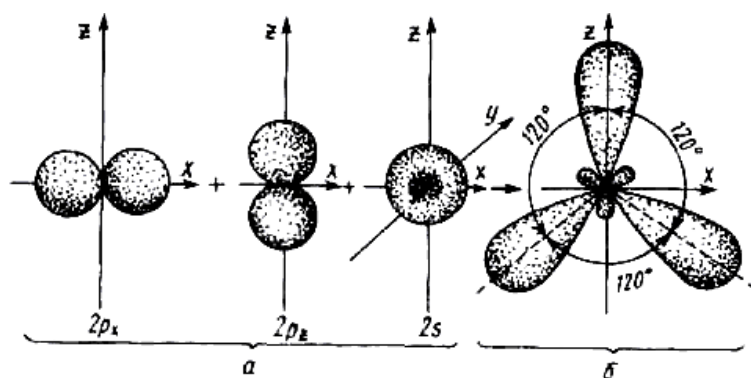


исходные орбитали

гибридные

молекула  $BeCl_2$

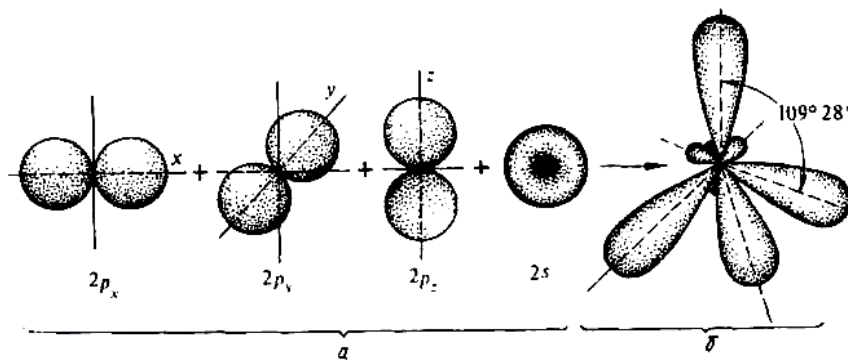
$sp^2$ -Гибридизация. Комбинация трех орбиталей  $1s + 2p = q^3$ . Гибридные облака, образуемые из одного  $s$ -облака и двух  $p$ -облаков, их три, располагаются в пространстве под углом  $120^\circ$ , образуется плоская треугольная молекула, например,  $BCl_3$ .



исходные орбитали

гибридные

$sp^3$ -Гибридизация. Комбинация четырех орбиталей  $1s + 3p = q^4$ . Четыре гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом  $109^\circ 28'$ . Такие молекулы имеют тетраэдрическую форму, например,  $CH_4$ .



исходные орбитали

гибридные

Если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов, например,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ , то молекулярное облако, осуществляющее связь, равномерно, симметрично распределено между ядрами, такая молекула называется *неполярной*.

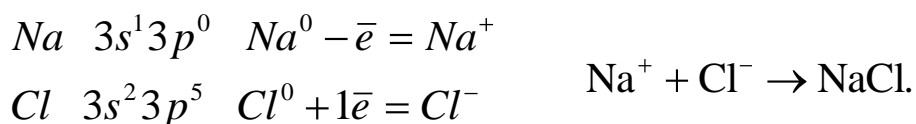
Если же связь осуществляется между атомами разных элементов ( $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ), то общая электронная пара смещается к одному из атомов, имеющему большую электроотрицательность, и возникает асимметрия в распределении зарядов, такая связь и молекула называется *полярной*.

Величину полярности молекул оценивают при помощи дипольных моментов ( $\mu$ ), которые равны произведению длины диполя ( $l$ ), т. е. расстояния между центрами положительного и отрицательного заряда в молекуле, на заряд электрона  $e^-$ :  $\mu = l \cdot e^-$ .

Дипольный момент измеряется в единицах Дебаях (Д) и лежит в пределах от 1 до 10 Д. У неполярных молекул длина диполя  $l = 0$ , поэтому дипольный момент у них  $\mu = 0$ . У полярной ковалентной связи  $\mu > 0$  и достигает 3,5 Д (молекулы  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ . . .). У очень полярной ковалентной связи (или ионной связи) дипольный момент составляет от 3,5 до 10 Д. Чем больше значение дипольного момента, тем полярнее связь и, соответственно, молекула.

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

Ионную связь можно считать предельным случаем полярной ковалентной связи, когда общая электронная пара полностью оттягивается к более электроотрицательному атому, образующему отрицательный ион. Атом, отдающий электрон, превращается в положительный ион (катион), а присоединяющий электрон в отрицательный ион (анион), например:



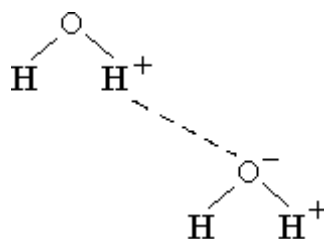
Ионных соединений не очень много. Ионная связь легко возникает при взаимодействии типичных металлов с низкой электроотрицательностью – s-элементов I и II группы и типичных неметаллов с высокой электроотрицательностью – p-элементов VI и VII группы. Эти

группы элементов резко отличаются по величине относительной электроотрицательности (ОЭО), разность ОЭО у них больше 2 электрон-вольт (эВ).

Ионная связь, в отличие от ковалентной, *ненаправленна и ненасыщаема*. Ионы можно представить в виде заряженных сфер, силовые поля которых равномерно распространяются в пространстве. Поэтому ион может притягивать к себе ион противоположного знака в любом направлении – отсюда ненаправленность связи. Взаимодействие друг с другом двух ионов не компенсирует силовые поля полностью, остается способность притягивать ионы и в других направлениях – отсюда ненасыщаемость.

**Водородная связь.** Водородная связь образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом (О, F, N, реже S, Cl и др.) другой молекулы. Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. Водородная связь обозначается пунктирной линией. Энергия водородной связи невелика, 17–26 кДж/моль, но, тем не менее эта связь играет очень важную роль, особенно в биохимии.

Ионы водорода (протоны) молекулы воды взаимодействуют с неподеленной парой электронов кислорода другой молекулы воды так, что получается система



При этом за счет оттягивания атома водорода одной молекулы атомом кислорода другой молекулы длина связи О – Н увеличивается. Объем молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  тоже увеличивается, а плотность твердой воды (льда) уменьшается. Поэтому, благодаря наличию водородной связи, лед не тонет в воде, а плавает по ее поверхности.

Несмотря на малую прочность водородной связи, она определяет иногда структуру вещества и существенно влияет на его химические и физические свойства. Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры, полимеры, циклы и более сложные ассоциаты. Водородная связь обладает свойствами ненаправленности и ненасыщаемости.

Многие физические свойства веществ с водородной связью ( $\text{H}_2\text{O}$ , HF) отличаются от общего хода изменения их в ряду аналогов.



Так, летучесть ассоциированных жидкостей мала, а вязкость, теплота парообразования, температура кипения аномально высоки.

Водородная связь очень распространена и встречается повсеместно – в воде, белках, полимерах, живых организмах и т. д. Такая ее универсальность связана с распространением в природе воды и соединений со связями О–Н. Большую роль она играет в биологических системах – упорядоченное расположение полипептидных цепей в структуре белка, двойные спирали нуклеиновой кислоты – все это благодаря водородной связи.

**Металлическая связь.** Металлические структуры обладают некоторыми очень характерными свойствами: очень большие координационные числа 8, 12; высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск, непрозрачность для всех видов радиоволн и др.

Атомы большинства металлов периодической системы элементов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Валентные электроны в металлах подвижны, легко перемещаются.

Атомы в кристаллических решетках металлов упакованы плотно, находятся близко друг к другу, что ведет к перекрыванию орбиталей внешнего энергетического уровня, созданию единой зоны проводимости. Валентные электроны из-за низкой величины энергии ионизации практически связаны не с отдельными ядрами, а делокализованы, и легко обобществляются.

Таким образом, *связь, образующаяся в результате электростатического притяжения между положительными ионами металлов и обобществленными валентными электронами, называется металлической.*

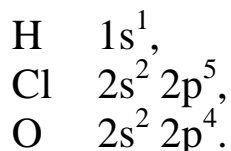
Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, она также основана на обобществлении валентных электронов. Но ковалентная связь – двухэлектронная двухцентровая, а в металлах – многоэлектронная, многоцентровая. Поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, ломки, а металлы пластичны, так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

### Примеры решения задач

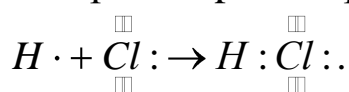
Пример 1. Исходя из теории ковалентной связи, изобразите в виде валентных схем строение молекул HCl, H<sub>2</sub>O.

Решение. Согласно методу валентных схем (метод ВС), ковалентная связь образуется путем перекрывания электронных облаков неспаренных электронов. Эта связь двухэлектронная, двухцентровая.

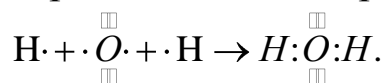
Выпишем валентные электроны атомов, образующих указанные молекулы, и распределим их по орбиталям:



При образовании молекулы HCl происходит перекрывание неспаренных s-электрона атома водорода и p-электрона атома хлора:



В молекуле воды перекрываются два неспаренных p-электрона атома кислорода и два s-электрона атомов водорода:



Во всех случаях при обобществлении электронов происходит достройка внешнего энергетического уровня до устойчивой двухэлектронной (гелиевой) конфигурации у атомов водорода или восьмиэлектронной (неоновой) у атомов кислорода и азота.

Пример 2. Почему энергия двойной связи C = C (613,2 кДж) не равна удвоенному значению энергии одинарной связи C–C (348,6 кДж)?

Решение. Энергия связи в значительной мере зависит от способа перекрывания электронных облаков при образовании связи. Если область перекрывания лежит на линии связи – это  $\sigma$ -связь. Если область перекрывания электронных облаков перпендикулярна линии связи, то это  $\pi$ -связь.  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи неравноценны по энергии, прочнее  $\sigma$ -связь. Соединяющиеся атомы не могут образовывать между собой более одной  $\sigma$ -связи. Поэтому одинарная связь C–C – это одна  $\sigma$ -связь с энергией 348,6 кДж.  $\pi$ -связь двойной связи C=C равна 264,6 кДж, поэтому энергия двойной связи C=C не равна удвоенному значению одинарной связи C–C.

Пример 3. Как изменяется полярность связи и прочность молекул в ряду HF, HCl, HBr, HI?

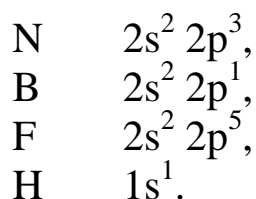
Решение. Если ковалентная связь образована при взаимодействии разных атомов, то электронное облако связи всегда смещается к атому с большей относительной электроотрицательностью и связь будет по-

лярной, т. е. полярность связи зависит от электроотрицательности атомов. Чем больше разность относительных электроотрицательностей, тем полярнее связь. Элементы F, Cl, Br, I находятся в одной группе периодической системы Д. И. Менделеева. В группе электроотрицательность сверху вниз падает, значит, самый электроотрицательный элемент – фтор и поэтому связь в молекуле будет самой полярной.

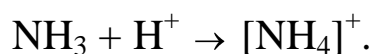
Приведенные в условии задачи молекулы двухатомны, и прочность их определяется прочностью связи водород-галоген. Прочность же связи при прочих равных условиях зависит от длины связи, т. е. от радиуса атома галогена. По группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, длина связи галогена с водородом растет, а прочность связи соответственно падает, так как чем длиннее связь, тем она менее прочна. Уменьшается и прочность молекул.

Пример 4. Какие химические связи имеются в ионах  $[\text{NH}_4]^+$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ?

Решение. Напишем валентные электроны взаимодействующих атомов:

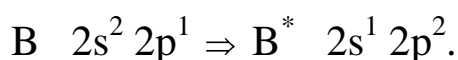


При образовании молекулы аммиака атом азота не исчерпал все валентные возможности, так как у него осталась свободной ещё одна пара электронов. При взаимодействии с ионом водорода  $\text{H}^+$ , имеющего незанятую  $1s$ -орбиталь, образуется ещё одна ковалентная связь:



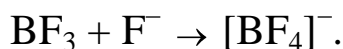
Такая ковалентная связь, когда атом-комплексобразователь (азот) предоставляет для образования связи пару электронов, а атом-лиганд – (водород) свободную орбиталь, называется дативной.

Для образования молекулы  $\text{BF}_3$  атом бора переходит в возбужденное состояние с тремя неспаренными электронами:



Три образующихся гибридных облака ( $sp^2$ -гибридизация) перекрываются с тремя  $p$ -облаками трех атомов фтора и получается молекула  $\text{BF}_3$ . Но у атома бора остается свободная орбиталь, а у иона фтора

имеются свободные электронные пары ( $F^0 + 1e^- = F^-$ ), поэтому в ионе  $[BF_4]^-$  четвертая ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму:



Атом бора – комплексообразователь, дает для связи пустую орбиталь (акцептор), а ион фтора – лиганд, дает пару электронов (донор).

Итак, в ионах  $[NH_4]^+$  и  $[BF_4]^-$  четыре ковалентные связи образованы разными способами:

- |                        |      |
|------------------------|------|
| а) одноэлектронный     | 1:1; |
| б) дативный            | 2:0; |
| в) донорно-акцепторный | 0:2. |

Первая цифра указывает число электронов комплексообразователя, вторая – лиганда. Все четыре связи одинаковы по энергии, длине и другим параметрам, т. е. это не новый тип связи, а разные механизмы образования одной ковалентной связи.

### Вопросы для самоподготовки

1. Почему атомы соединяются в молекулы? Как изменяется их энергия?

2. Какова природа химической связи?

3. Как длина и энергия связи позволяют оценить ее прочность?

4. Какие существуют виды ковалентной химической связи?

Привести примеры.

5. Какие существуют механизмы образования ковалентной связи? Чем они отличаются?

6. Что такое гибридизация? Как она влияет на прочность связи?

7. Причины направленности ковалентной связи. Привести примеры.

8. Существует ли стопроцентная ионная или ковалентная связь?

9. Почему полярные молекулы называют диполями?

10. Полярность и поляризуемость химической связи – понятия разные или одинаковые?

11. Влияет ли природа взаимодействующих атомов на полярность молекул? Привести примеры.

12. Водородная связь, её виды и влияние на физические и химические свойства веществ.

13. Силы межмолекулярного взаимодействия, их природа.
14. Как устроена металлическая кристаллическая решетка?
15. Чем отличается металлическая связь от ковалентной?
16. Почему металлы хорошо проводят электричество, тепло, ковкие и пластичны?

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен *знать*:

- параметры связи – длину, энергию и прочность связи, валентный угол;
- виды химической связи, невалентные силы сцепления;
- механизмы образования ковалентной связи – метод валентных схем и метод молекулярных орбиталей;
- свойства ковалентной связи и ее виды;
- типы гибридизации атомных орбиталей и геометрическую конфигурацию молекул.

*Уметь*:

- определять ковалентность атомов в нормальном и возбужденном состоянии;
- предсказывать геометрическую форму молекул;
- определять изменение полярности связей, исходя из положения атомов в периодической системе;
- определять прочность металлов, основываясь на их валентности;
- строить схемы образования различных молекул, используя метод валентных схем;
- строить энергетические схемы образования различных молекул по методу молекулярных орбиталей.

### Задания

1. Углы связи в газообразных молекулах гидридов VI группы равны: в  $\text{H}_2\text{O}$  –  $105^\circ$ , в  $\text{H}_2\text{S}$  –  $92^\circ$ , в  $\text{H}_2\text{Se}$  –  $91^\circ$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  –  $89,5^\circ$ . Объясните углы между связями и причины их изменения при переходе сверху вниз по группе.

2. Объясните, почему отрыв одного электрона от молекулы СО приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO к её упрочнению.

3. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

4. Какая ковалентная связь называется  $\sigma$ -связью и какая полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Составьте электронные схемы строения молекул  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $HJ$ . Какие из них являются диполями?

5. Какой способ образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах  $NH_4^+$  и  $BF_4^-$ ? Укажите донор и акцептор.

6. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы  $BeCl_2$  и тетраэдрическое –  $CH_4$ ?

7. Какая ковалентная связь называется  $\sigma$ -связью и какая  $\pi$ -связью? Разберитесь на примере строения молекулы азота.

8. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

9. Дипольный момент молекулы воды равен  $6,2 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, а молекулы оксида углерода (IV) – нулю. Объясните эти факты. Нарисуйте схемы строения молекул, указав векторами дипольные моменты связей (принято направление от минуса к плюсу).

10. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

11. Что называется электрическим моментом диполя? Какая из молекул  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$  имеет наибольший момент диполя? Почему?

12. Какие кристаллические структуры называются ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк – имеют указанные структуры?

13. Составьте электронные схемы строения молекул  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $CCl_4$ . В каких молекулах ковалентная связь является полярной? Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы  $H_2S$ ?

14. Чем отличается структура кристаллов  $NaCl$  от структуры кристаллов натрия? Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах?

Какие кристаллические решетки имеют натрий и NaCl? Чему равно координационное число натрия в этих решетках?

15. Какая химическая связь называется водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

16. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите два примера типичных ионных соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

17. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов в соединениях  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}_2$ .

18. Поясните, за счет электронов какого энергетического уровня осуществляется связь между атомами в ковалентных соединениях:  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ .

19. Какая химическая связь называется координационной или донорно-акцепторной? Разберите строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Укажите донор и акцептор.

20. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей (ВС) объясняет симметричную треугольную форму молекулы  $\text{BF}_3$ ?

21. Приведите примеры молекул (по два на каждый случай), в которых связь между атомами осуществляется одной, двумя, тремя парами электронов.

22. Определите характер связей в молекулах  $\text{SiBr}_4$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$  и укажите для каждой из них направление смещения электронной плотности, степень окисления.

23. Какие ионы обладают конфигурацией благородного газа  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и могут быть восстановителями в окислительно-восстановительных реакциях?

## 5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ)

### Учебная программа раздела

*Основные понятия химической термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия системы. Первый закон термодинамики.*

*Тепловые эффекты химических реакций. Теплота (энтальпия) образования химических соединений. Закон Лавуазье-Лапласа. Основной закон термохимии – закон Гесса и следствия из него.*

*Энтропия. Направление химических процессов в изолированных системах. Второй закон термодинамики.*

*Энергия Гиббса. Направление и предел самопроизвольного течения химических реакций.*

### Краткие теоретические сведения

Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей в продуктах реакции. Изучением превращения энергии в химических реакциях и способностью химических систем совершать полезную работу занимается термохимия.

Системой называется тело или группа тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем. В *изолированной* системе отсутствует обмен энергией и веществом. В *открытой* системе возможен обмен и энергией и веществом. В *закрытой* системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Изменение свойств системы определяется термодинамическими параметрами – давлением, концентрацией, температурой, объемом и др. и характеристическими функциями состояния – внутренней энергией  $U$ , энтальпией  $H$ , энтропией  $S$  и энергией Гиббса  $G$ . Характеристические функции состояния зависят только от начального и конечного состояния системы, но не от пути и способа, которым это состояние достигнуто.

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе внутренней энергии  $U$ . Внутренняя энергия  $U$  –



это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют *работой* ( $A$ ), неупорядоченную – *теплотой* ( $Q$ ). Количество работы, которое можно получить от системы в самых благоприятных условиях протекания процесса, ограничено, в то время, как ограничений по количеству теплоты в пределах общей суммы энергообмена не существует.

Обычно в ходе химической реакции теплота или поглощается, при этом внутренняя энергия системы возрастает ( $\Delta U > 0$ , эндотермические реакции) или выделяется в окружающую среду, в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается ( $\Delta U < 0$ , экзотермические реакции).

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии – *запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой* (первый закон термодинамики). Для закрытых систем уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:  $Q = \Delta U + A$ .

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются соответственно изобарными или изохорными процессами.

В изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ) поглощенная системой теплота идет полностью на увеличение запаса внутренней энергии, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$A = P \cdot \Delta V = 0; \quad Q_v = \Delta U.$$

В изобарном процессе ( $P = \text{const}$ ) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции ( $Q_p$ ), расходуется на увеличение внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение работы:

$$A = P \cdot \Delta V, \quad Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{или} \quad Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1).$$

Раскроем скобки и сгруппируем члены с одинаковыми индексами:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму  $U + PV$  называют энтальпией системы и обозначают буквой  $H$ . Энтальпия (теплосодержание системы) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании или нагреве:  $H = U + PV$ .

Следовательно,  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ , т. е. теплота, поглощенная системой при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

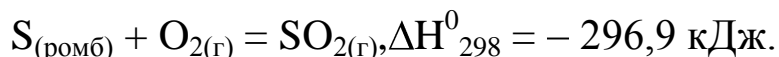
При эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и  $\Delta H > 0$  ( $H_2 > H_1$ ), а при экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и  $\Delta H < 0$  ( $H_2 < H_1$ ).

Таким образом, в изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, а в изобарном процессе – изменению энтальпии системы. В термохимии принято, что в том случае, когда в результате реакции теплота выделяется,  $\Delta Q > 0$ , т. е.

$$Q_v = - \Delta U; \quad Q_p = - \Delta H.$$

Для того чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 молю вещества и условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм) и любая температура, чаще всего, 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta U_{298}^0$  (кратко  $\Delta H^0$ ,  $\Delta U^0$ ).

В термохимических расчетах используют термохимические уравнения. В них указывают тепловой эффект реакции, а также фазовое состояние и полиморфную модификацию компонентов реакции: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твердое, р – растворенное и др. Термохимическое уравнение горения ромбической серы в стандартных условиях имеет вид



Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ. Стандартная энтальпия образования  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии. Из определения следует, что стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразные кислород, водород, жидкий бром, ромбическая сера, графит и др.), приняты равными нулю. Тепловой эффект приведенной выше реакции является энтальпией образования  $SO_2$ ;  $\Delta H^0 (SO_2) =$

–296,9 кДж/моль. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в таблице 3 приложения.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г.И. Гесса (1840): тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции. Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом числа молей участвующих в реакции веществ, т. е.

$$\Delta H_{\text{х.р}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Реакцию, идущую без воздействия внешних факторов называют самопроизвольной. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией; 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния наибольшего беспорядка.

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы ( $\Delta H < 0$ ). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, т. е. уменьшением энтальпии. Однако некоторые самопроизвольные процессы являются эндотермическими. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды.

Следовательно, уменьшение энтальпии не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции. Все приведенные выше самопроизвольные процессы сопровождаются переходом из упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. *Степень беспорядка, или неупорядоченности, в системе характеризуется функцией состояния системы, называемой энтропией.* Энтропия является мерой вероятности состояния системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности:

$$S = k \ln W,$$

где  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы, т. е. число равновероятных микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Макросостояние характеризуется определенными значениями параметров системы (температуры, давле-

ния, объема и т. д.); микросостояние характеризуется определенным состоянием каждой частицы, входящей в состав системы. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, обычно ее относят к 1 молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/моль · К.

*В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии* – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса.

Энтропия возрастает при плавлении, растворении, кипении, диссоциации молекул и т. п. Процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Рассчитывают изменение стандартной энтропии по уравнению:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р}} = \sum S^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum S^{\circ}_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}).$$

Оба фактора – изменения энтальпии и энтропии важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения. Эти две величины объединены в уравнение

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

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом  $\Delta G^{\circ}$  образования простого вещества приравнивают нулю. Изменение свободной энергии равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса. Они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается. *Реакции, в которых  $\Delta G < 0$  идут самопроизвольно в прямом направлении. Если  $\Delta G > 0$ , то самопроизвольно протекает обратная реакция, а при значении  $\Delta G = 0$  – система находится в состоянии равновесия.*

Для нахождения изменения стандартной энергии Гиббса в реакции должны быть известны изменения стандартных энтальпии и энтропии, а также температура.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р}} = \Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{х.р}}.$$

Как и в случае с  $\Delta H_{x,p}$  и  $\Delta S_{x,p}$ , изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению

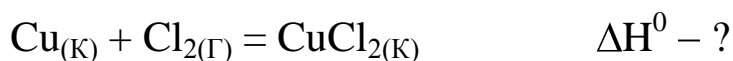
$$\Delta G^0_{x,p} = \Sigma \Delta G^0_{обр}(\text{продуктов}) - \Sigma \Delta G^0_{обр}(\text{исходных веществ}).$$

### Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите энтальпию образования хлорида меди, если известно, что при образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла.

Решение. Стандартной энтальпией образования  $\Delta H^0$  называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях (298 К, 101325 Па). Энтальпия образования простых веществ приравняется к нулю.

Запишем термохимическое уравнение реакции образования хлорида меди:



Мольная масса хлорида меди – 134,44 г/моль. При образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла. Чтобы найти стандартную энтальпию, рассчитаем количество теплоты, выделяющееся при образовании 134,44 г (1 моля) хлорида меди.

$$\Delta H^0 = \frac{134,44 \cdot 13,39}{8,10} = 222,24 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Энтальпия образования метана равна  $-74,87$  кДж/моль. Сколько теплоты выделится при образовании 224 л метана, измеренного при нормальных условиях?

Решение. При образовании 1 моля метана, т. е. 22,4 л, выделяется 74,87 кДж теплоты, а при образовании 224 л метана выделится

$$\frac{224 \cdot 74,87}{22,4} = 748,7 \text{ кДж}$$

Пример 3. Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения



Энтальпия образования оксида алюминия равна 1669 кДж/моль.

Решение. Часто в термохимических расчетах используется следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект реакции равен сумме теплот об-

разования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов реакции»:

$$\Delta H^0_{x.p} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{продуктов}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{исходных веществ}}$$

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа, используя следствие из закона Гесса:

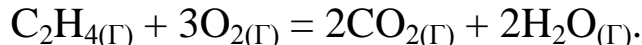
$$\Delta H^0_{x.p} = (9 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3)) - (8 \cdot \Delta H^0(\text{Al}) + 3 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)).$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа.

$$-3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - (2 \cdot 0 + 3\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)),$$

$$\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{4 \cdot (-1669) + 3326}{3} = -1116,7 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 4. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана.



Решение. Термодинамическая функция энтропия (S) характеризует возможные состояния вещества и их непрерывные изменения. Чем больше таких изменений, тем больше беспорядок в системе, количественной характеристикой которого и служит энтропия.

Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

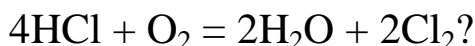
$$\Delta S^0_{x.p} = \sum n S^0_{\text{продукт}} - \sum n S^0_{\text{исход. веществ}}$$

По условию задачи нужно вычислить  $\Delta S^0$  реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_{4(\Gamma)}$	$\text{O}_{2(\Gamma)}$	$\text{CO}_{2(\Gamma)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$ ,
$S^0$ , Дж/моль · К	219,45	205,03	213,65	188,72,

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{x.p} &= [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{CO}_2)] - [S^0(\text{C}_2\text{H}_4) + 3S^0(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Пример 5. Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение. Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция  $\Delta G$  – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, расчет ее ведут по формуле

$$\Delta G_{\text{x.p}}^0 = \Delta H_{\text{x.p}}^0 - T \Delta S_{\text{x.p}}^0$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если  $\Delta G^0 < 0$ , возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц необходимые данные:

Вещество	HCl (г)	O <sub>2</sub> (г)	Cl <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O (г),
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-92,31	0	0	-241,83,
$S^0$ , Дж/моль · К	-186,68	205,03	222,95	188,72,

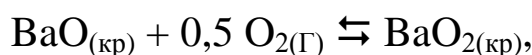
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{x.p}}^0 &= [2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H^0(\text{Cl}_2)] - [4\Delta H^0(\text{HCl}) + \Delta H^0(\text{O}_2)] = \\ &= [2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0] - [4 \cdot (-92,31) + 0] = -112 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{x.p}}^0 &= [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{Cl}_2)] - [4S^0(\text{HCl}) + 3S^0(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} = \\ &= -0,13 \text{ кДж/К}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{x.p}}^0 &= \Delta H_{\text{x.p}}^0 - T \Delta S_{\text{x.p}}^0, \\ \Delta G_{\text{x.p}}^0 &= (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,36 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 6. При какой температуре наступит равновесие в системе



если  $\Delta H_{\text{x.p}}^0 = -81,51$  кДж, а  $\Delta S_{\text{x.p}}^0 = -0,11$  кДж/К?

Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , если  $\Delta G = 0$ , то  $\Delta H = T \Delta S$ . Из этого равенства

можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе

$$T_p = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; \quad T_p = \frac{-85,61}{-0,11} = 778,3 \text{ К, или } 505,3 \text{ }^\circ\text{С.}$$

### Вопросы для самоподготовки

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, теплотой, работой, энтропией?

3. Опишите способ определения стандартной энтальпии нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Объясните, почему результаты нейтрализации гидроксида натрия азотной, хлороводородной и серной кислотами одинаковы, но отличаются от результатов нейтрализации уксусной кислотой?

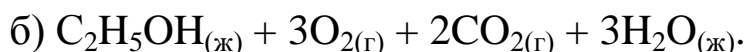
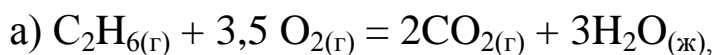
4. Сформулируйте первый закон термодинамики. Изменение теплоты реакции можно выразить через величины  $\Delta H$  и  $\Delta U$ . В чем различие между ними? Напишите уравнение связи  $\Delta H$  и  $\Delta U$ .

5. Почему величину  $\Delta H$  или  $\Delta U$  целесообразнее использовать при изучении химических реакций?

6. Сформулируйте закон Гесса, следствие из закона Гесса.

7. При образовании 1 моля газообразного HF выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная энтальпия образования фтороводорода?

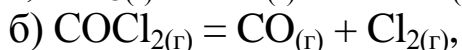
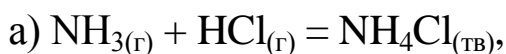
8. Вычислите изменение стандартной энтальпии при 298 К следующих реакций:



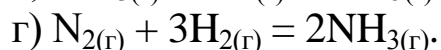
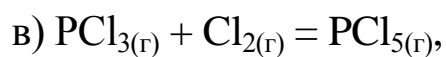
9. Найдите знак изменения энтропии в следующих процессах:

а) сгорание водорода; б) конденсация водяного пара; в) разложение воды на водород и кислород; г) испарение ацетона; д) замерзание воды; е) растворение хлорида калия в воде.

Найдите знак изменения энтропии в следующих реакциях:







10. Растворение гидроксида натрия в воде сопровождается увеличением температуры, при растворении же нитрата аммония температура уменьшается. В чем дело?

11. Для каких условий справедливо соотношение  $\Delta H = T \cdot \Delta S$ ? При каких условиях это не так?

12. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

а) при постоянном давлении и температуре;

б) в изолированной системе?

13. Сформулируйте условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

а) увеличением энтропии и энтальпии;

б) уменьшением энтальпии и энтропии;

в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;

г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии.

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен **знать**:

- сущность внутренней энергии, ее составные части;
- изохорные и изобарные процессы в химических реакциях;
- сущность энтальпии, понятие стандартной энтальпии;
- закон Гесса и следствия из него;
- изменение энтальпии в экзо- и эндотермических реакциях;
- сущность энтропии, изменение ее в ходе химической реакции;
- энергия Гиббса и влияние ее изменения на направленность химической реакции.

**Уметь**:

- определять изменение энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое;
- рассчитать тепловой эффект любой реакции в стандартных условиях, основываясь на следствии из закона Гесса;
- вычислить величину энергии Гиббса и определить направление химической реакции;

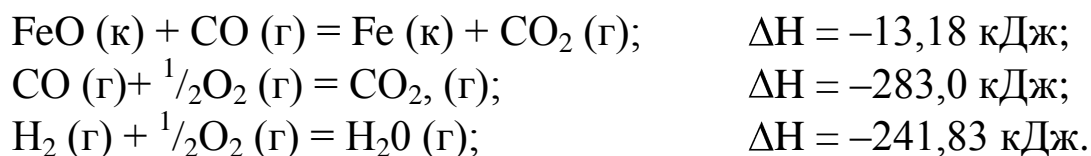
- определить изменение энтропии в ходе химической реакции;
- определить экспериментально количественное изменение энтальпии химической реакции.

### Задания

1. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления 1 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металлическим алюминием. *Ответ:*  $-847,7$  кДж.

2. Газообразный этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  можно получить при взаимодействии этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  (г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. *Ответ:*  $-45,76$  кДж.

3. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа(II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



*Ответ:*  $+27,99$  кДж.

4. Напишите термохимическое уравнение реакции между  $\text{CO}$  (г) и водородом, в результате которой образуются  $\text{CH}_4$  (г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (г). Сколько теплоты выделится при этой реакция? *Ответ:*  $206,16$  кДж.

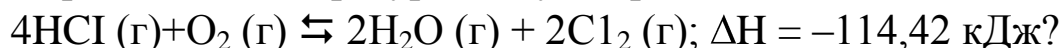
5. Напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и оксид углерода(IV). Вычислите теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (ж), если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось  $308,71$  кДж теплоты. *Ответ:*  $-277,67$  кДж.

6. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана  $\text{C}_2\text{H}_6$  (г), в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании  $1 \text{ м}^3$  этана в пересчете на нормальные условия? *Ответ:*  $63742,86$  кДж.

7. Теплоты образования  $\Delta H_{298}^0$  оксида(II) и оксида(IV) азота соответственно равны  $+90,37$  кДж и  $+33,85$  кДж. Определите  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  для реакций получения  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  из простых веществ. Можно ли получить эти оксиды при стандартных условиях? Какой из оксидов образу-

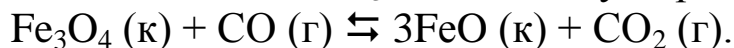
ется при высокой температуре? Почему? *Ответ:* +11,94 Дж/(моль·К); –60,315 Дж/(моль·К); +86,81 кДж; +51,82 кДж.

8. При какой температуре наступит равновесие системы



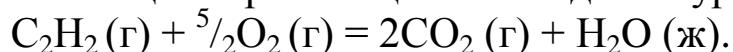
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при каких температурах? *Ответ:* 891 К.

9. Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом углерода идет по уравнению



Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно  $\Delta S_{298}^0$  в этом процессе? *Ответ:* +24,19 кДж; +31,34 Дж/(моль·К).

10. Реакция горения ацетиленов идет по уравнению



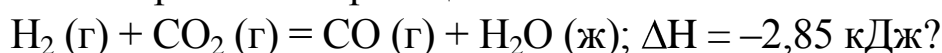
Вычислите  $\Delta G_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$ . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции. *Ответ:* –1235,15 кДж; –216,15 Дж/(моль·К).

11. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах:

а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите  $\Delta S_{298}^0$  для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

*Ответ:* а) 118,78 Дж/(моль·К); б) –3,25 Дж/(моль·К).

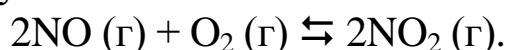
12. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция



Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите  $\Delta G_{298}^0$  этой реакции.

*Ответ:* +19,91 кДж.

13. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



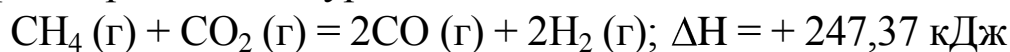
Ответ мотивируйте, вычислив  $\Delta G_{298}^0$  прямой реакции.

*Ответ:* –69,70 кДж.

14. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению  $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$

Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно? *Ответ:* –92,08 кДж.

15. Эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода протекает по уравнению



При какой температуре начнется эта реакция? *Ответ:*  $\approx 961,9 \text{ К}$ .

16. Определите  $\Delta G_{298}^0$  реакции, протекающей по уравнению  
 $4\text{NH}_3 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{NO} (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ .

Вычисления сделайте на основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

*Ответ:*  $-957,77 \text{ кДж}$ .

17. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из азота и водорода. При расчете можно исходить из  $S_{298}^0$  соответствующих газов, так как  $\Delta S$  с изменением температуры изменяется незначительно. Чем можно объяснить отрицательные значения  $\Delta S$ ? *Ответ:*  $-198,26 \text{ кДж/(моль К)}$ .

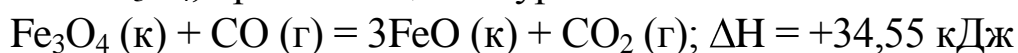
18. Образование сероводорода из простых веществ протекает по уравнению



Исходя из значений  $S_{298}^0$  соответствующих веществ, определите  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  для этой реакции.

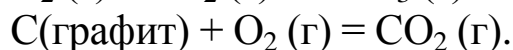
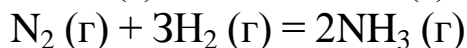
*Ответ:*  $+43,15 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $-33,01 \text{ кДж}$ .

19. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , протекающая по уравнению



*Ответ:*  $1102,4 \text{ К}$ .

20. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях  $\Delta S_{298}^0 > 0$ ;  $< 0$ ;  $\cong 0$ ?

*Ответ:*  $220,21 \text{ Дж / (моль К)}$ ;  $-198,26 \text{ Дж/(моль К)}$ ;  $2,93 \text{ Дж/<моль К}$ .

## 6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

### Учебная программа раздела

*Скорость гомогенных реакций. Зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Константа скорости реакции.*

*Зависимость скорости реакции от температуры и природы реагирующих веществ. Правило Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса.*

*Скорость гетерогенных химических реакций. Их особенности.*

*Понятие о катализе и катализаторах. Гомогенный и гетерогенный катализ. Механизм действия катализатора. Ингибиторы.*

*Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение равновесия, принцип Ле Шателье.*

*Фазовое равновесие, основные понятия. Однокомпонентные системы, диаграмма состояния воды, фазовые переходы.*

*Колебательные реакции (периодические реакции). Колебания концентраций некоторых промежуточных соединений и соответственно скоростей реакций.*

### Краткие теоретические сведения

Раздел химии, посвященный изучению скорости химических реакций, механизмов их протекания и факторов, влияющих на скорость реакции, называется *химической кинетикой*.

Скорость химической реакции равна изменению концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Реакция, протекающая в одной фазе, называется *гомогенной*, а реакция, протекающая на границе раздела фаз – *гетерогенной*. Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. В этом случае при неизменном объеме системы скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени.

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \text{ – средняя скорость реакции,}$$

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} \text{ – истинная (мгновенная) скорость реакции,}$$

где  $C$  – концентрация вещества, моль/л;  $\Delta C$  – изменение концентрации веществ, моль/л;  $\tau$  – промежуток времени, с;  $dC$  – бесконечно малое изменение концентрации;  $d\tau$  – бесконечно малый промежуток времени.

Знак плюс в уравнении скорости необходим в том случае, если  $C$  – концентрация продуктов реакции ( $dC/d\tau > 0$  и  $V > 0$ ), и минус, если скорость определяем по изменению концентрации исходных веществ ( $dC/d\tau < 0$  и  $V > 0$ ). При таком выборе знаков скорость реакции величина всегда положительная.

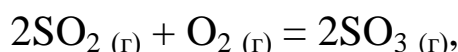
Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора и других факторов.

При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц между собой. Число таких столкновений в единицу времени будет пропорционально количеству реагентов, т.е. их концентрации.

Зависимость *скорости* химической реакции *от концентрации* определяется законом действия масс (1864–1867гг. Гульдберг и Вааге).

*Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Так, для гомогенной реакции (реагенты находятся в одной фазе)



$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$  – скорость прямой реакции;

$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2$  – скорость обратной реакции,

где  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скорости реакции, равные скорости реакции при концентрации веществ 1 моль. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, способа выражения концентрации, но не зависит от величины концентрации реагирующих веществ.

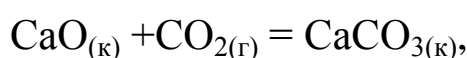
Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, и их скорость зависит от величины этой поверхности ( $S$ ). Например, скорость гетерогенной реакции с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = \frac{kC}{S},$$

где  $C$  – концентрация реагента.

Таким образом, первой особенностью гетерогенных реакций является влияние на скорость процессов площади реакционной поверхности.

Если реакция идет на поверхности твердого вещества, то понятие "концентрация твердого вещества" в данном случае не имеет физического смысла. Конечно же, скорость реакции зависит от степени дисперсности (раздробленности) этого вещества, но это не находит отражения в законе действующих масс. Отсюда следует вторая особенность гетерогенных реакций, которая заключается в том, что *концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны*, например:



$$V = \frac{kC_{\text{CO}_2}}{S}.$$

Обычно при записи кинетического уравнения символ  $S$  для простоты опускают.

Скорость химической реакции с ростом температуры почти всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры в первом приближении соблюдается правило Вант-Гоффа.

*При повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает примерно в 2-4 раза:*

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\left(\frac{t_2 - t_1}{10}\right)},$$

где  $t_1$ ,  $t_2$  – начальная и конечная температура;  $\gamma$  – температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4.

В широком интервале температур достаточно точным является уравнение Аррениуса

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

или в логарифмической форме

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

где  $K$  – константа скорости;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $e$  – основание натурального логарифма;  $T$  – температура;  $E_a$  – энергия активации (*минимальная энергия, по сравнению со средней, которую*

надо сообщить молекулам, чтобы они стали активными);  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль · К.

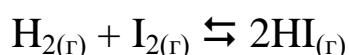
Сильную зависимость скорости химической реакции от температуры нельзя объяснить просто увеличением числа столкновений молекул между собой с ростом температуры. Причина – в резком возрастании с ростом температуры числа "успешных столкновений", т.е. столкновений, которые заканчиваются образованием продуктов реакции. При повышении температуры существенно увеличивается доля молекул с энергией выше, чем энергия активации реакции  $E_a$  (активные молекулы), это приводит к существенному увеличению скорости реакции.  $E_a$  входит в уравнение Аррениуса в качестве показателя степени, поэтому даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции.

*Катализатор* – это вещество, изменяющее скорость реакции, но не расходуемое при этом. *Катализ* – явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов. Если компоненты реакции и катализатор находятся в одной фазе, катализ называется *гомогенным*, если в разных фазах – *гетерогенным*.

Главная причина ускоряющего действия катализатора состоит в том, что он снижает энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений в гомогенных реакциях. При снижении активационного барьера реакции возрастает число активных молекул.

Для гетерогенного катализа с участием твердых катализаторов существует адсорбционная теория. На поверхности катализатора имеются активные центры, атомы которых обладают ненасыщенными валентностями, благодаря которым образуются неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществом жидкой или газообразной фазы.

*Химическое равновесие*. Под химическим равновесием понимают такое состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой ( $V_1 = V_2$  – кинетическое условие химического равновесия). Для обратимой реакции



в состоянии равновесия выполняется соотношение

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2, \quad K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]},$$



где  $[H_2]$ ,  $[I_2]$ ,  $[HI]$  – концентрации веществ в момент равновесия;  $K_p$  – константа химического равновесия. Она зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации. Химическое равновесие неизменно при постоянстве внешних условий ( $C$ ,  $T$ ,  $P$ ). Изменение этих условий приводит к нарушению равновесия. Но через некоторое время снова наступает равенство скоростей прямой и обратной реакций и устанавливается новое состояние равновесия. Значение константы равновесия при этом остается неизменным. Переход системы из одного состояния равновесия в другое называется смещением равновесия.

Направление смещения равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры и давления определяется принципом Ле Шателье: *если изменить одно из условий, определяющих положение равновесия (давление, концентрацию, температуру), то в системе усилятся те процессы, которые ослабляют произведенные изменения.*

В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание смещает равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением тепла; при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, сопровождающейся уменьшением объема системы; увеличение концентрации исходного вещества смещает равновесие в сторону прямой реакции, увеличение концентрации продукта реакции – в обратном направлении.

### Примеры решения задач

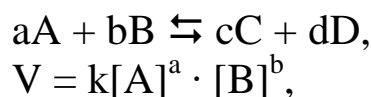
Пример 1. Как изменится скорость реакции образования аммиака  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , если увеличить давление в системе в два раза и увеличить объем газовой смеси в три раза?

Решение. Для того чтобы началась химическая реакция, необходимо выполнение условия  $\Delta G < 0$ . Это условие необходимо, но недостаточно. Оно указывает на то, что нет энергетического запрета на протекание реакции, однако скорость ее может быть настолько мала, что реакция практически не идет.

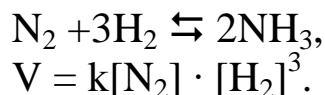
Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций, называется химической кинетикой. Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

По условию задачи меняется объем и давление в системе, которые тесно связаны с изменением концентрации компонентов реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс (з. д. м.): «При постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам реакции». Аналитическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



где  $k$  – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрации компонентов равной единице. Запишем уравнение реакции и по закону действующих масс выразим скорость реакции:



Чтобы увеличить давление в системе в два раза, можно в два раза уменьшить объем, при этом во столько же раз увеличится концентрация каждого компонента, и скорость реакции в этих случаях будет представлена формулой

$$V' = k' [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = k' \cdot 16 [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей реакций до и после увеличения давления:

$$\frac{V}{V'} = \frac{k' \cdot 16 [N_2][H_2]^3}{k \cdot [N_2][H_2]^3} = 16.$$

Таким образом, при увеличении давления в два раза скорость реакции увеличится в 16 раз.

Увеличение объема газовой смеси в три раза равносильно уменьшению концентрации компонентов во столько же раз, и скорость реакции будет представлена формулой

$$V' = k' \cdot \left[ \frac{N_2}{3} \right] \left[ \frac{H_2}{3} \right]^3 = k' \cdot \frac{1}{81} \cdot [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей до и после увеличения объема:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 1 \cdot [N_2][H_2]^3}{k \cdot 81 \cdot [N_2][H_2]^3} = \frac{1}{81}.$$

Итак, при увеличении объема газовой смеси в три раза, скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

Пример 2. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 60 °С скорость возрастает в 128 раз.

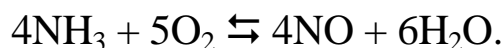
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа:

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

где  $V_{t_2}$  – скорость реакции при температуре  $t_2$ ;  $V_{t_1}$  – скорость реакции при температуре  $t_1$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad 128 = \gamma^{\frac{60}{10}}; \quad 128 = \gamma^6; \quad \gamma = 2.$$

Пример 3. Окисление аммиака идет по уравнению



Через некоторое время концентрации веществ стали равными (моль/дм<sup>3</sup>):

$$[NH_3]_{\tau} = 0,009; \quad [O_2]_{\tau} = 0,002; \quad [NO]_{\tau} = 0,003.$$

Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

Решение. До начала реакции концентрации продуктов равны нулю, а через некоторое время концентрация  $[NO]$  стала равной 0,003 моль/дм<sup>3</sup>, т. е.

$$[NO]_{\tau} = \Delta[NO] = 0,003 \text{ моль/дм}^3.$$

Изменение концентрации компонентов реакции происходит в строгом соответствии со стехиометрическими соотношениями, т. е. коэффициентами уравнения. Тогда

$$[H_2O]_{\tau} = \Delta[H_2O], \\ \Delta[H_2O] : \Delta[NO] = 6 : 4,$$

$$\begin{aligned}\Delta[\text{H}_2\text{O}] : 0,003 &= 6 : 4, \\ \Delta[\text{H}_2\text{O}] &= (6 \cdot 0,003) : 4 = 0,0045 \text{ моль/дм}^3, \\ \Delta[\text{H}_2\text{O}] &= [\text{H}_2\text{O}]_{\tau} = 0,0045 \text{ моль/дм}^3.\end{aligned}$$

Чтобы найти исходные концентрации аммиака и кислорода, необходимо рассчитать их убыль в ходе реакции и сложить с конечной концентрацией  $[\text{NH}_3]_{\tau}$  и  $[\text{O}_2]_{\tau}$ :

$$\begin{aligned}\Delta[\text{NH}_3] : \Delta[\text{NO}] &= 4 : 4, \\ \Rightarrow \Delta[\text{NH}_3] &= (0,003 \cdot 4) : 4 = 0,003 \text{ моль/дм}^3; \\ \Delta[\text{NH}_3] : 0,003 &= 4 : 4, \\ \Delta[\text{H}_2\text{O}] : \Delta[\text{O}_2] &= 6 : 5, \\ \Rightarrow \Delta[\text{O}_2] &= (0,0045 \cdot 5) : 6 = 0,00375 \text{ моль/дм}^3, \\ 0,0045 : \Delta[\text{O}_2] &= 6 : 5.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}[\text{NH}_3]_{\text{исх}} &= [\text{NH}_3]_{\tau} + \Delta[\text{NH}_3] = 0,009 + 0,003 = 0,012 \text{ моль/дм}^3, \\ [\text{O}_2]_{\text{исх}} &= [\text{O}_2]_{\tau} + \Delta[\text{O}_2] = 0,02 + 0,00375 = 0,0238 \text{ моль/дм}^3.\end{aligned}$$

Пример 4. Равновесие системы  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  установилось, когда концентрации компонентов (моль/дм<sup>3</sup>) были:  $[\text{SO}_2]_{\text{равн}} = 0,6$ ;  $[\text{O}_2]_{\text{равн}} = 0,24$ ;  $[\text{SO}_3]_{\text{равн}} = 0,21$ . Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и диоксида серы.

Решение. Химическим равновесием называется такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Характеризуется химическое равновесие константой  $K$ , она имеет вид

$$\begin{aligned}a\text{A} + b\text{B} &\rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}, \\ K &= \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}.\end{aligned}$$

В условии задачи даны равновесные концентрации. Поэтому сразу можно рассчитать константу химического равновесия для реакции:

$$\begin{aligned}2\text{SO}_2 + \text{O}_2 &\rightleftharpoons 2\text{SO}_3, \\ K &= \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,21^2}{0,6^2 \cdot 0,24} = 0,51.\end{aligned}$$

Чтобы рассчитать исходные концентрации кислорода и диоксида серы, необходимо найти, сколько этих компонентов было израсходовано на получение 0,21 моля триоксида серы и сложить с равновесными концентрациями. Согласно уравнению реакции для получения 2 молей триоксида серы требуется 2 моля диоксида серы, а для получения 0,21 моля триоксида серы – X молей диоксида серы. Отсюда

$$X = \frac{0,21 \cdot 2}{2} = 0,21 \text{ моля.}$$

Итак,  $[\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,21 \text{ моль/дм}^3$ .

На получение  $\text{SO}_3$  было израсходовано 0,21 моля  $\text{SO}_2$ , тогда

$$\begin{aligned} [\text{SO}_2]_{\text{исх}} &= [\text{SO}_2]_{\text{равн}} + [\text{SO}_2]_{\text{изр}} = 0,6 + 0,21 = 0,81 \text{ моль/дм}^3, \\ [\text{SO}_2]_{\text{исх}} &= 0,81 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Для получения 2 молей  $\text{SO}_3$  требуется 1 моль  $\text{O}_2$ .

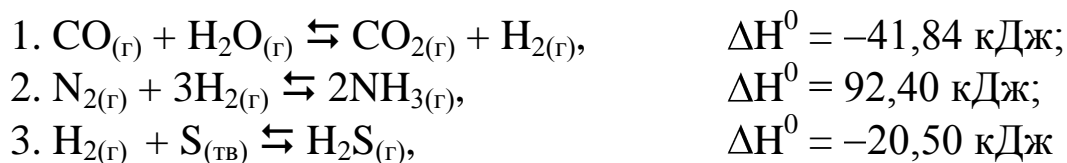
Для получения 0,21 моля  $\text{SO}_3$  – X молей  $\text{O}_2$ .

$$X = \frac{0,21 \cdot 1}{2} = 0,105 \text{ молей.}$$

Итак,  $[\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,105 \text{ моль/дм}^3$ .

$$[\text{O}_2]_{\text{исх}} = [\text{O}_2]_{\text{равн}} + [\text{O}_2]_{\text{изр}} = 0,24 + 0,105 = 0,345 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 5. В каком направлении сместится равновесие в реакциях:



при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода?

Решение. Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (P, C, T и др. ) Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакции. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле Шателье. Используем этот принцип для решения задачи.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ( $\Delta H^0 < 0$ ), следовательно,

при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ( $\Delta H^0 > 0$ ) – в сторону прямой реакции.

При понижении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения одинаковое число молей газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому изменение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 4 моля газов, в правой – 2 моля, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах и увеличение его концентрации усилит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй и третьей реакциях водород входит в число исходных веществ, поэтому увеличение его концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода.

### Вопросы для самоподготовки

1. Что изучает химическая кинетика?
2. Объясните, что означают термины: скорость химической реакции, константа скорости.
3. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?
4. Сформулируйте определение обратимой и необратимой реакции.
5. Какую зависимость выражает закон действия масс? Напишите уравнение скорости для реакций:  
$$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})};$$
$$\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}.$$
6. Как зависит скорость реакции от температуры? Что называется энергией активации? Что такое активные молекулы?
7. Энергия активации и энергия активных молекул одно понятие или разные?
8. За счет чего температура изменяет скорость химической реакции?
9. От каких факторов зависит скорость гомогенной реакции? Гетерогенной? Приведите примеры.
10. Какие вещества называются катализаторами? Каков механизм ускоряющего действия катализатора?

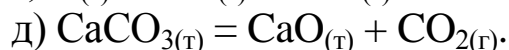
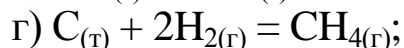
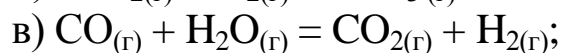
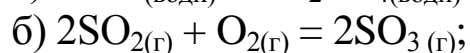
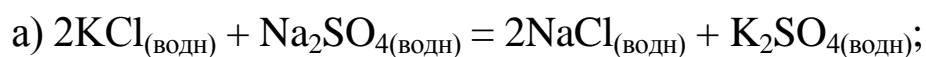
11. Что называется химическим равновесием? Почему оно считается динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?

12. Что называют константой химического равновесия? Зависит ли она от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?

13. Напишите математические формулы для расчета скорости реакций, протекающих между: а) водородом и кислородом; б) оксидом азота (II) и кислородом; в) диоксидом углерода и раскаленным углем; г) азотом и водородом с образованием аммиака. Как изменятся скорости реакций при увеличении в два раза концентрации обеих веществ?

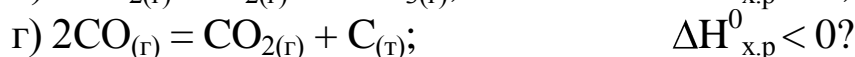
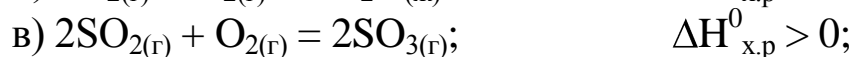
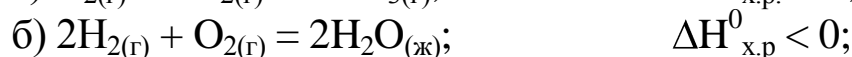
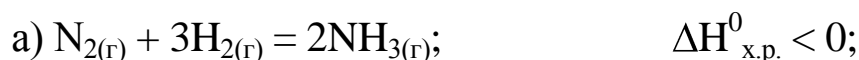
14. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры на 50 градусов, если температурный коэффициент равен 3?

15. Напишите уравнение констант равновесия следующих реакций, учитывая агрегатное состояние веществ:



В каком направлении будет смещаться равновесие при повышении давления?

16. В каком направлении будет смещаться равновесие при повышении температуры и давления для следующих реакций:



### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- основной закон химической кинетики – закон действия масс;
- влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа;

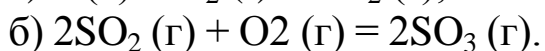
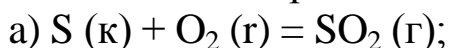
- теорию активных соударений, энергию активации, уравнение Аррениуса;
- катализ, его виды: гомогенный и гетерогенный;
- колебательные реакции, их особенности;
- что такое химическое равновесие;
- гомогенные и гетерогенные реакции;
- константу химического равновесия;
- условия необратимости реакций;
- смещение химического равновесия по правилу Ле Шателье.

**Уметь:**

- определять экспериментально зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ;
- рассчитать температурный коэффициент и определить, во сколько раз возросла скорость реакции при повышении температуры;
- определить влияние катализатора на скорость химической реакции;
- вычислить скорость данной реакции, используя закон действия масс;
- определять тип реакций – гомогенная или гетерогенная;
- составлять математическую формулу константы равновесия для гомогенной и гетерогенной реакции;
- предсказать направление смещения равновесия химической реакции по правилу Ле Шателье при изменении условий равновесия.

### Задания

1. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

2. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Как изменится скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?



3. Реакция идет по уравнению  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Концентрации исходных веществ до начала реакция были:  $[N_2] = 0,049$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[O_2] = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[NO] = 0,005$  моль/дм<sup>3</sup>. *Ответ:*  $[N_2] = 0,0465$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[O_2] = 0,0075$  моль/дм<sup>3</sup>.

4. Реакция идет по уравнению  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ были:  $[N_2] = 0,80$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[H_2] = 1,5$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[NH_3] = 0,10$  моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда  $[N_2] = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup>. *Ответ:*  $[NH_3] = 0,7$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[H_2] = 0,60$  моль/дм<sup>3</sup>.

5. Реакция идет по уравнению  $H_2 + J_2 = 2HJ$ . Константа скорости этой реакции при 508 °С равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ:  $[H_2] = 0,04$  моль/дм<sup>3</sup>;  $[J_2] = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Вычислите начальную скорость реакции и скорость ее, когда  $[H_2] = 0,03$  моль/дм<sup>3</sup>. *Ответ:*  $3,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,92 \cdot 10^{-4}$ .

6. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°С. Температурный коэффициент скорости реакции 3.

7. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ . Как изменится скорость прямой реакции – образования  $SO_3$ , если увеличить концентрацию  $SO_2$  в три раза?

8. Напишите выражения для константы равновесия гомогенной системы  $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$ . Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Реакция образования водорода эндотермическая.

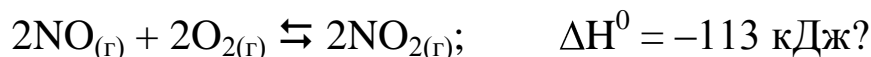
9. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ . Как изменится скорость прямой реакции – образования  $CO$ , если концентрацию  $CO_2$  уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход  $CO$ ?

10. Почему при изменении давления смещается равновесие системы  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  и не смещается равновесие системы  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ ? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

11. Растворение нитрата аммония в воде – процесс эндотермический. Как повлияет повышение температуры на равновесие в насыщенном растворе нитрата аммония?

12. Растворение гидроксида калия в воде – процесс экзотермический. Как повлияет понижение температуры на равновесие в насыщенном растворе гидроксида калия?

13. Как необходимо изменить давление, температуру и концентрацию компонентов реакции, чтобы повысить выход  $\text{NO}_2$  по реакции:



Напишите выражение для константы равновесия этой реакции.

## 7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

### Учебная программа раздела

*Растворы. Способы выражения концентрации растворов (массовая доля, молярная, нормальная концентрации, титр раствора).*

### Краткие теоретические сведения

Растворами называются многокомпонентные однородные термодинамически устойчивые системы переменного состава. Раствор состоит из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация.

*Концентрацией раствора* называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (растворителя).

В химической практике используются различные способы количественного выражения состава раствора.

1. *Массовая доля растворенного вещества*  $\omega_{\text{в-ва}}$ , (безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества к массе всего раствора:

$$\omega_{\text{(в-ва)}} = \frac{m_{\text{(в-ва)}}}{m_{\text{(р-ра)}}} = \frac{m_{\text{(в-ва)}}}{m_{\text{(в-ва)}} + m_{\text{(р-ля)}}} = \frac{m_{\text{(в-ва)}}}{\rho \cdot V},$$

где  $\omega_{\text{(в-ва)}}$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях единицы;  $m_{\text{(в-ва)}}$  – масса растворенного вещества, г;  $m_{\text{(р-ра)}}$  – масса раствора, г;  $m_{\text{(р-ля)}}$  – масса растворителя, г;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>.

Массовую долю можно выразить также в процентах (%):

$$\omega_{(B-ва)} = \frac{m_{(B-ва)} \cdot 100}{m_{(p-ра)}} = \frac{m_{(B-ва)} \cdot 100}{m_{(B-ва)} + m_{(p-ля)}} = \frac{m_{(B-ва)} \cdot 100}{\rho \cdot V}.$$

Существует также следующее определение процентной концентрации – это число граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора ( $\omega\%$  или  $C\%$ ).

В очень разбавленных растворах массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях, которые называют промилле и обозначают ‰.

2. *Моляльная концентрация* ( $C_m$ ) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m(B)}{M(B)m(L)}, \text{ моль/кг,}$$

где  $m(B)$  – масса растворённого вещества В, г;  $M(B)$  – молярная масса вещества В, г/моль;  $m(L)$  – масса растворителя, г.

3. *Молярная концентрация* или молярность ( $C_M$  или  $M$ ), определяется количеством вещества в молях, содержащегося в 1 дм<sup>3</sup> (1 л раствора).

$$C_M = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} \cdot 1000, \text{ моль/дм}^3,$$

где  $m(B)$  – масса растворённого вещества В, г;  $M(B)$  – молярная масса вещества В, г/моль;  $V$  – объём раствора, см<sup>3</sup>; 1000 – коэффициент перевода см<sup>3</sup> (миллилитров) в дм<sup>3</sup> (литры). Вместо обозначения моль/дм<sup>3</sup> допускается обозначение – М (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией сульфата калия  $C_M(K_2SO_4) = 1$  моль/дм<sup>3</sup> может быть обозначен как 1М K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (одномолярный раствор сульфата калия в воде). Аналогично записи 0,1М, 0,01М и 0,001М означают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы.

4. *Молярная концентрация эквивалентов* или *нормальная концентрация* ( $C_{ЭКВ}$  или  $n$ ) соответствует количеству эквивалента вещества (моль эквивалентов), содержащегося в 1 дм<sup>3</sup> раствора.

$$C_{ЭКВ}(B) = \frac{m(B) \cdot 1000}{f_{ЭКВ}(B) \cdot M(B) \cdot V} \text{ моль} \cdot \text{ЭКВ/дм}^3,$$

где в знаменателе записана молярная масса эквивалента, равная произведению фактора эквивалентности ( $f_{\text{эkv}}$ ), молярной массы вещества ( $M$ ) и объема раствора ( $V$ ).

Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль экв/дм<sup>3</sup> допускается использовать сокращение – н (после числа). Например, раствор с эквивалентной концентрацией серной кислоты  $C_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  моль экв/дм<sup>3</sup> может быть обозначен как 1н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (однонормальный раствор серной кислоты).

5. *Титр раствора* ( $T$ ) соответствует числу граммов растворенного вещества в одном см<sup>3</sup> раствора и равен:

$$T(B) = \frac{m(B)}{V}, \text{ г/см}^3,$$

где  $m(B)$  – масса растворенного вещества, г;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>. Например, титр раствора, 100 см<sup>3</sup> которого содержат 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V}; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/см}^3.$$

Концентрацию раствора определяют различными методами. Если не требуется большая точность, то ее определяют по плотности, используя ареометр. Каждому значению плотности раствора соответствует определенная концентрация.

Для определения точной концентрации используют метод титрования, который заключается в постоянном прибавлении раствора известной концентрации к анализируемому раствору до точки эквивалентности, т. е. момента, когда количество раствора известной концентрации эквивалентно количеству определяемого раствора в соответствии с уравнением химической реакции. Конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора. Чем более точно определена точка эквивалентности, тем меньше ошибка в определении концентрации.

### Примеры решения задач

Пример 1. К 1 дм<sup>3</sup> раствора с массовой долей  $\text{HCl}$  20 % ( $d = 1,100 \text{ г/см}^3$ ) добавили 400 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей  $\text{HCl}$  5 % ( $d = 1,024 \text{ г/см}^3$ ). Вычислите массовую долю  $\text{HCl}$  в полученном растворе.

Решение. В условии задачи требуется рассчитать массовую долю ( $\omega$ ), которая показывает, сколько граммов вещества растворено в 100 граммах раствора:

$$\omega = \frac{m \cdot 100}{\rho \cdot V},$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>.

Рассчитаем массу HCl, содержащейся в  $1000 \cdot 1,100 = 1100$  г раствора из соотношения:

в 100 г раствора с массовой долей HCl 20 % содержится 20 г HCl,  
в 1100 г раствора HCl содержится  $X$  г HCl.

$$\text{Отсюда } X = \frac{1100 \cdot 20}{1000} = 220 \text{ г};$$

400 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей HCl 5 % весят  $m = \rho \cdot V = 400 \cdot 1,024 = 409,6$  г, а количество HCl в этом растворе определим из соотношения:

в 100 г раствора с массовой долей HCl 5 % содержится 5 г HCl,  
в 409,6 г –  $X$  г HCl.

$$\text{Найдем } X: X = \frac{409,6 \cdot 5}{100} = 20,48 \text{ г.}$$

Общая масса раствора после сливания будет  $1100 + 409,6 = 1509,6$  г. Количество растворенной в нем кислоты будет  $220 + 20,48 = 240,48$  г.

Массовую долю HCl и полученном растворе вычислим из соотношения:

в 1509,6 г раствора HCl содержится 240,48 г HCl,  
в 100 г раствора HCl содержится  $X$  г HCl.

$$\text{Отсюда } X = \frac{100 \cdot 240,48}{1509,6} = 15,93 \text{ г, а } \omega (\text{HCl}) = 15,93 \text{ \%}.$$

Пример 2. Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата калия, 20 см<sup>3</sup> которого содержат 1,74 г этой соли.

Решение. Молярная концентрация указывает на количество молей вещества в  $1000 \text{ см}^3$  раствора. Ее вычисляют по формуле

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \text{ моль/дм}^3,$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молярная масса растворенного вещества, г;  $V$  – объем раствора,  $\text{см}^3$ .

Молярная масса сульфата калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) равна:

$$2 \cdot 39,10 + 32,06 + 4 \cdot 16 = 174 \text{ г/моль}.$$

Рассчитаем массу сульфата калия, содержащегося в  $1 \text{ дм}^3$  раствора, из соотношения:

в  $20 \text{ см}^3$  раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  содержится  $1,74 \text{ г K}_2\text{SO}_4$ ;

в  $1000 \text{ см}^3$  –  $X \text{ г K}_2\text{SO}_4$ .

$$\text{Тогда } X = \frac{1000 \cdot 1,74}{20} = 87 \text{ г}.$$

Молярная масса сульфата калия  $174,26 \text{ г/моль}$ , а  $87 \text{ г}$  этой соли составят  $\frac{87}{174,26} = 0,5$  молей.

Итак, в  $1 \text{ дм}^3$  раствора сульфата калия содержится  $0,5$  молей этой соли. Следовательно, раствор  $0,5$  молярный ( $0,5 \text{ М}$ ). Эту же задачу можно решить по формуле

$$C_M = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1,74 \cdot 1000}{174,26 \cdot 20} = 0,5 \text{ моль/ дм}^3.$$

Пример 3. Сколько граммов оксида кальция содержится в  $200 \text{ см}^3$   $0,3 \text{ н}$  раствора? Рассчитайте титр раствора.

Решение. Нормальная концентрация ( $C_{\text{ЭКВ}}$ ) показывает, сколько молей эквивалентов вещества содержится в  $1 \text{ дм}^3$  раствора, ее рассчитывают по формуле, (моль экв/  $\text{дм}^3$ ):

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}} V}.$$

Здесь  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M_{\text{ЭКВ}}$  – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;  $V$  – объем раствора,  $\text{см}^3$ .

Титр раствора (Т) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 см<sup>3</sup> раствора. Титр раствора связан с нормальной концентрацией соотношением (г/см<sup>3</sup>):

$$T = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000}, \text{ г/см}^3,$$

Рассчитаем молярную массу эквивалента гидроксида кальция:

$$M_{\text{экв}} \text{Ca(OH)}_2 = \frac{M[\text{Ca(OH)}_2]}{z} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль.}$$

и массу Ca(OH)<sub>2</sub> в 200 см<sup>3</sup> раствора по формуле

$$C_{\text{экв}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{экв}} V} \Rightarrow M_{\text{экв}} = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V}{1000} = \frac{0,3 \cdot 37 \cdot 200}{1000} = 2,22 \text{ моль экв/ дм}^3.$$

Зная нормальную концентрацию раствора, можно рассчитать его титр:

$$T = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000} = \frac{0,3 \cdot 37}{1000} = 0,0111 \text{ г/см}^3.$$

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- классификацию видов растворов по разным признакам;
- способы выражения концентрации растворов.

**Уметь**:

- произвести расчет состава для приготовления раствора заданной концентрации;
- экспериментально приготовить раствор заданной концентрации;
- экспериментально проверить правильность выполнения задания по приготовлению раствора нужной концентрации и вычислить относительную погрешность опыта.

## Вопросы для самоподготовки

1. Что такое раствор? Какие существуют способы определения концентрации растворов? Приведите примеры.
2. Каким прибором и как измеряется плотность растворов? Как определяют концентрацию растворов по плотности?
3. В чем заключается сущность процесса титрования? Что такое точка эквивалентности?
4. Для чего при титровании применяются индикаторы? Какие индикаторы Вы знаете?
5. Что называется молярной концентрацией эквивалента раствора?
6. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г раствора с массовой долей КОН 15 %?
7. Какова нормальная концентрация раствора, если в  $3,5 \text{ дм}^3$  его содержится 4,8 г NaOH?
8. Определите молярную концентрацию раствора, содержащего в  $2,5 \text{ дм}^3$  250 г гидроксида натрия.
9. Вычислите массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворены в  $250 \text{ см}^3$  воды (250 г).
10. Приготовьте  $250 \text{ см}^3$  0,2н раствора NaOH из раствора той же щелочи плотностью  $1,12 \text{ г/см}^3$ .

## Задания

1. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора с массовой долей хлорида кальция 20%, плотность которого  $1,178 \text{ г/см}^3$ .  
*Ответ:* 2,1 М; 4,2 н.
2. Вычислите массовую долю (в %) NaCl в растворе, полученном при растворении хлорида натрия массой 20 г в воде объемом  $300 \text{ см}^3$ .
3. К  $3 \text{ дм}^3$  раствора с массовой долей  $\text{HNO}_3$  10%, плотность которого  $1,054 \text{ г/см}^3$ , прибавили  $5 \text{ дм}^3$  раствора той же кислоты с массовой долей 2% плотностью  $1,009 \text{ г/см}^3$ . Вычислите массовую долю и молярную концентрации полученного раствора, если считать, что его объем равен  $8 \text{ дм}^3$ .  
*Ответ:* 5,0 %; 0,82 М.
4. Вычислите нормальную и молярную концентрации раствора  $\text{HNO}_3$  с массовой долей 20,8 %, плотность которого  $1,12 \text{ г/см}^3$ . Сколько граммов кислоты содержится в  $4 \text{ дм}^3$  этого раствора?  
*Ответ:* 3,70 н; 4,17 м; 931,8 г.



5. На нейтрализацию 31 см<sup>3</sup> 0,16 н раствора щелочи требуется 217 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Чему равны нормальная концентрация и титр раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? *Ответ:* 0,023 н; 1,127·10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup>.

6. Сколько граммов NaNO<sub>3</sub> нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить раствор с массовой долей NaNO<sub>3</sub> 20 %? *Ответ:* 100 г.

7. Вычислите молярную концентрацию раствора, полученного при разбавлении 2 М раствора объемом 200 см<sup>3</sup> водой объемом 300 см<sup>3</sup>.

8. Определите молярную концентрацию эквивалента серной кислоты, если в растворе объемом 0,25 дм<sup>3</sup> содержится H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> массой 1,225 г.

9. Из 700 г раствора серной кислоты с массовой долей 60 % выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля серной кислоты в оставшемся растворе? *Ответ:* 84 %.

10. Определите молярную концентрацию серной кислоты, если в растворе объемом 200 см<sup>3</sup> содержится H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> массой 4,9 г.

11. Вычислите массовую долю нитрата серебра в растворе, содержащего 60 г нитрата серебра и 750 г воды.

12. Раствор с массовой долей серной кислоты 10 % и плотностью 1,07 г/см<sup>3</sup> разбавили водой в 10 раз. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора.

13. К 1 литру раствора с массовой долей фосфорной кислоты 6 % ( $\rho = 2,031$  г/см<sup>3</sup>) прилили 1 дм<sup>3</sup> воды. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

14. Сколько граммов хлорида калия необходимо взять для приготовления 600 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора?

15. Чему равна молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) 0,01 М раствора Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>?

## 8. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

### Учебная программа раздела

*Растворимость. Свойства истинных растворов. Законы Рауля и Вант-Гоффа.*

### Краткие теоретические сведения

Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в

беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

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

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется *встречной* или *двусторонней диффузией.*

Иная картина наблюдается, если два раствора разделить пористой *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество – не может. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд 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.*

*Осмоз – явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.*

Осмоз прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным *осмотическому давлению*, которое служит количественной характеристикой осмоса. *Осмотическим называется давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.* Осмотического давления в растворе не существует, оно появляется только тогда, когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного

вещества, ни от природы растворителя. Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются *изотоническими*. Зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = C_B RT,$$

где  $\pi$  – осмотическое давление раствора, кПа;  $C_B$  – молярная концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;  $T$  – температура раствора, К.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным*. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой 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.

Обозначим давление насыщенного пара над чистым растворителем через  $P_0$ , а над раствором через  $P$ . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять отношение.

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0}.$$

При изучении растворов нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (*первый закон Ф.М. Рауля, 1887 г.*):

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества.*

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0} = X_B,$$

где  $X_B$  – молярная доля растворённого вещества.

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое

(температура кипения, температура плавления, температура сублимации и т. п.).

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворов, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это в свою очередь приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. *Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.*

Разность между температурами кипения раствора ( $T_K$ ) и чистого растворителя ( $T_{ок}$ ) называют повышением температуры кипения раствора ( $\Delta t_K$ ). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ( $T_{оз}$ ) и раствора ( $T_3$ ) называют понижением температуры замерзания раствора ( $\Delta t_3$ ).

$$\Delta t_K = T_K - T_{ок}; \quad \Delta t_3 = T_{оз} - T_3.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода при атмосферном давлении 101,3 кПа кипит при 100 °С потому, что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление её пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что *температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя.* Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Согласно второму закону Рауля: для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения  $\Delta T_K$  и понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta t_K = \mathcal{E} \cdot C_m(B); \quad \Delta t_3 = K \cdot C_m(B).$$

Здесь  $C_m(B)$  – моляльная концентрация вещества В;  $\mathcal{E}$  и  $K$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного ве-

щества. Для воды криоскопическая постоянная равна  $K = 1,86$ ; эбуллиоскопическая постоянная равна  $\Theta = 0,52$ .

### Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите температуры кристаллизации и кипения раствора с массовой долей сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  5 %.

Решение. При растворении в растворителе нелетучего вещества давление пара растворителя над раствором уменьшается, что вызывает повышение температуры кипения раствора и понижение температуры его замерзания по сравнению с чистым растворителем. При этом, согласно закону Рауля, повышение температуры кипения ( $\Delta t_{\text{кип}}$ ) и понижение температуры замерзания ( $\Delta t_{\text{зам}}$ ) раствора пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_k = \Theta \cdot C_m, \quad \Delta t_z = K \cdot C_m.$$

Здесь  $C_m$  – моляльная концентрация раствора (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя);  $\Theta$  – эбуллиоскопическая константа растворителя, град;  $K$  – криоскопическая константа растворителя, град.

Так как молярная концентрация равна:  $C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$ ,

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $m_1$  – масса растворителя, г, то формулы закона Рауля можно записать следующим образом:

$$\Delta t_k = \Theta \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad \Delta t_z = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}.$$

Эти формулы позволяют определить температуры замерзания и кипения растворов по их концентрации, а также находить молекулярную массу растворенного вещества по понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения раствора.

Для воды криоскопическая константа ( $K$ ) и эбуллиоскопическая константа ( $\Theta$ ) соответственно равны 1,86 и 0,52 град. Молярная масса сахара 342 г/моль. Рассчитаем понижение температуры кристаллизации раствора с массовой долей сахара 5 %:

$$\Delta t_3 = \frac{1,86 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,29 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Вода кристаллизуется при  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , следовательно, температура кристаллизации раствора будет  $0 - 0,29 = -0,29 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Из формулы рассчитываем повышение температуры кипения этого раствора:

$$\Delta t_k = \frac{0,52 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,06 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Вода кипит при  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Следовательно, температура кипения этого раствора будет  $100 + 0,06 = 100,06 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Пример 2. Рассчитайте, при какой температуре будет кристаллизоваться раствор, содержащий в 200 г бензола, 12 г нафталина?

Решение. Криоскопическая константа бензола равна  $5,10$  град. Молярная масса нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$  г/моль. Из формулы понижение температуры замерзания этого раствора

$$\Delta t_3 = \frac{5,10 \cdot 12 \cdot 1000}{128 \cdot 200} = 2,38 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Бензол кристаллизуется при  $5,53 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Таким образом, температура кристаллизации раствора равна:  $5,5 - 2,38 = 2,15 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Пример 3. В каком количестве воды следует растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения  $100,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ?

Решение. Температура кипения воды  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Повышение температуры кипения раствора  $\Delta t_k = 100,2 - 100 = 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Молярная масса глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$  г/моль.

Из формулы находим количество воды, в котором нужно растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения  $100,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ :

$$\Delta t_k = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \quad \Rightarrow \quad m_1 = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot \Delta t_k} = \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{0,2 \cdot 180} = 289 \text{ г}.$$

Пример 4. При растворении 6,9 г глицерина в 500 г воды температура замерзания понизилась на  $0,279 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Определите молярную массу глицерина.

Решение. Для расчета молярной массы глицерина преобразуем формулу и подставим известные величины:

$$\Delta t_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \Rightarrow M = \frac{\hat{E} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_3 \cdot m_1} = \frac{1,86 \cdot 6,9 \cdot 1000}{0,279 \cdot 500} = 92 \text{ г/моль.}$$

Здесь 1,86 – криоскопическая константа воды.

Пример 5. Раствор, приготовленный из 1 кг этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) и 9 кг воды, залили в радиатор автомобиля. Вычислите температуру замерзания раствора.

Решение. Молярная масса этилового спирта равна 44 г/моль, криоскопическая константа – 1,85 град. По формуле находим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta t_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \quad \Delta t_3 = \frac{1,86 \cdot 1000 \cdot 1000}{44 \cdot 9000} = 4,7 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Вода кристаллизуется при 0 °С, следовательно, температура кристаллизации раствора этилового спирта будет 0 – 4,7 = – 4,7 °С.

### Вопросы для самоподготовки

1. Какие вещества называются неэлектролитами?
2. Что такое диффузия, причины и механизм ее возникновения.
3. Дайте понятие осмоса, осмотического давления.
4. Чем отличается диффузия от осмоса?
5. Приведите примеры осмоса в живой природе.
6. От каких факторов зависит осмотическое давление и по какому уравнению оно рассчитывается?
7. Какой пар называется насыщенным и при каком давлении насыщенного пара жидкость закипает?
8. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре?
9. Поясните явление понижения температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.
10. Сформулируйте второй закон Рауля для разбавленных растворов неэлектролитов.

11. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды 1,86 град.

12. Раствор, содержащий 3,04 г камфары  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  в 100 г бензола, кипит при  $80,714^\circ\text{C}$ . Температура кипения бензола  $80,2^\circ\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- свойства растворов неэлектролитов;
- осмос и осмотическое давление;
- законы Рауля, повышение давления пара растворителя над раствором и температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания раствора.

*Уметь*:

- рассчитать давление пара над раствором заданной концентрации, его осмотическое давление;
- определить экспериментально температуру кипения и замерзания раствора,

### Задания

1. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при  $5,296^\circ\text{C}$ . Температура кристаллизации бензола  $5,5^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа 5,1 град. Вычислите мольную массу растворенного вещества. *Ответ*: 128 г/моль.

2. Вычислите массовую долю сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в водном растворе, зная температуру кристаллизации раствора ( $-0,93^\circ\text{C}$ ). Криоскопическая константа воды 1,86 град. *Ответ*: 14,6 %.

3. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при  $-0,279^\circ\text{C}$ . Криоскопическая константа воды 1,86 град. *Ответ*: 60 г/моль.

4. Вычислите температуру кипения раствора с массовой долей нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  в бензоле 5 %. Температура кипения бензола  $80,2^\circ\text{C}$ . Эбуллиоскопическая константа его 2,57 град. *Ответ*:  $81,25^\circ\text{C}$ .

5. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при  $-0,465^\circ\text{C}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды 1,86 град. *Ответ*: 342 г/моль.



6. Сколько граммов анилина  $C_6H_5NH_2$  следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на  $0,53\text{ }^{\circ}C$ ? Эбуллиоскопическая константа этилового эфира  $2,12$  град. *Ответ:*  $1,16$  г.

7. Сколько граммов мочевины  $(NH_2)_2CO$  следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на  $0,465\text{ }^{\circ}C$ ? Криоскопическая константа воды  $1,86$  град. *Ответ:*  $1,12$  г,

8. Сколько граммов мочевины  $(NH_2)_2CO$  следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на  $0,26\text{ }^{\circ}C$ ? Эбуллиоскопическая константа воды  $0,52$  град. *Ответ:*  $7,5$  г.

9. При растворении  $2,3$  г некоторого неэлектролита в  $125$  г воды температура кристаллизации понижается на  $0,372\text{ }^{\circ}C$ . Вычислите молярную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды  $1,86$  град. *Ответ:*  $92$  г/моль.

10. Вычислите массовую долю метанола  $CH_3OH$  в водном растворе, температура кристаллизации которого  $-2,79\text{ }^{\circ}C$ . Криоскопическая константа воды  $1,86$  град. *Ответ:*  $4,58\%$ .

11. Рассчитайте температуру кипения  $T_k$  и температуру замерзания  $T_3$  водного раствора глицерина  $C_3H_8O_3$  с массовой долей  $\omega = 15\%$ . *Ответ:*  $T_k = 101\text{ }^{\circ}C$ ,  $T_3 = -3,57\text{ }^{\circ}C$ .

## 9. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ИОННЫЕ) РЕАКЦИИ ОБМЕНА

### Учебная программа раздела

*Теория электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Константа диссоциации. Малорастворимые электролиты. Произведение растворимости (ПР).*

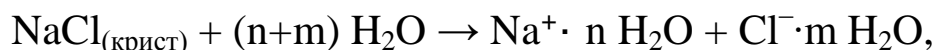
*Ионообменные реакции. Правила написания ионных уравнений реакций. Кислоты, основания и соли с точки зрения теории электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда. Жёсткость воды.*

### Краткие теоретические сведения

*Электролитами* называют вещества, которые при растворении в полярном растворителе придают раствору способность проводить электрический ток. Если поместить электролит в полярный растворитель, то

происходит распад электролита на положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы* (*электролитическая диссоциация*) в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя.

Процесс электролитической диссоциации для соединений с типичной ионной связью может быть записан следующим образом:



для соединений с ковалентной связью электролитическая диссоциация обратима:



Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит *степень диссоциации*  $\alpha$ , равная отношению числа диссоциированных молекул  $N_{(\text{дисс})}$  к общему числу молекул  $N_{(\text{общ})}$  электролита в рас-

творе: 
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}}$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если  $\alpha = 0$ , то диссоциация отсутствует, при  $\alpha = 1$  или 100%, электролит полностью распадается на ионы. Следовательно, степень диссоциации, в обратной пропорции зависит от концентрации раствора.

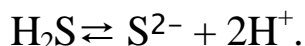
По степени диссоциации все электролиты условно делят на две группы – сильные и слабые. *Сильные электролиты* – растворы, в которых при сильном разбавлении присутствуют только ионы ( $\alpha \approx 1$ ). В таком случае растворы сильных электролитов практически не содержат нейтральных молекул. *Слабые электролиты* – растворы, степень диссоциации которых  $\alpha \ll 1$ . Слабые электролиты наряду с ионами содержат и недиссоциированные молекулы.

К *сильным* электролитам относятся растворы таких кислот, как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ , а также гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов –  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ; растворы почти всех растворимых солей.

К *слабым* электролитам относятся растворы некоторых минеральных кислот, таких как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а также растворы почти всех органических ки-

слот; многих гидроксидов двух и трехвалентных металлов –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , а также  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , растворы некоторых солей –  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CN})_2$  и др.

К слабым электролитам применим закон действия масс, на основании которого может быть записана константа равновесия, называемая применительно к процессу электролитической диссоциации *константой диссоциации* ( $K_d$ ). Например, диссоциации сероводородной кислоты соответствует уравнение:



Выражение константы диссоциации, согласно определению, записывают следующим образом:

$$\hat{E}_{\ddot{a}} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Как следует из приведенного выражения, константа диссоциации не зависит от концентрации раствора электролита, в отличие от степени электролитической диссоциации ( $\alpha$ ), и характеризует его способность распадаться на ионы. Чем меньше  $K_d$ , тем меньше ионов в растворе, тем слабее электролит.

На основании теории электролитической диссоциации, предложенной С. Аррениусом (1887 г.), существуют следующие определения кислот и оснований.

*Кислоты* – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах, в качестве катионов дают *только* катионы водорода и анионы кислотного остатка. Например,



*Основания* – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только* анионы гидроксила  $\text{OH}^-$  и катионы металлов. Например:



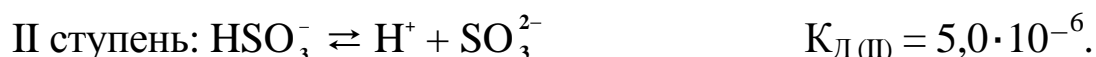
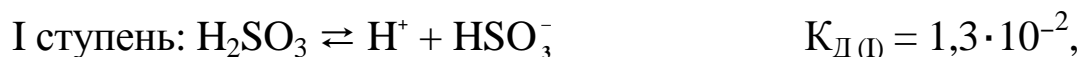
*Солями* называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно зараженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода  $\text{H}^+$  и гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ , например:





В соответствии с данным определением соли делятся на средние ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонат натрия), кислые ( $\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия) и основные ( $\text{MgOHBr}$  – бромид гидроксомагния).

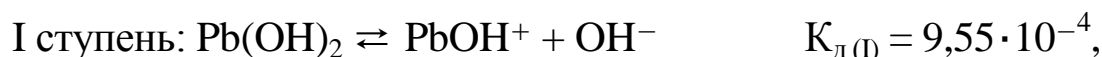
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Например, диссоциация сернистой кислоты протекает следующим образом:



Общее уравнение диссоциации:



Аналогично для дигидроксида свинца можно записать:



Общее уравнение диссоциации:



Так как электролиты в растворе находятся в виде ионов, то реакции между растворами солей, гидроксидов и кислот – это реакции обмена ионами, т. е. *ионообменные реакции*. Реакции обмена с участием ионов электролитов протекают в направлении образования слабых электролитов, выделения газов и выпадения осадков.

Существуют следующие правила для написания реакций ионного типа:

- формулы малодиссоциирующих веществ (осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов) записывают в молекулярном виде;
- формулы хорошо диссоциирующих веществ (сильные электролиты) записывают в ионном виде;
- реакции обмена пишутся в молекулярном, ионно-молекулярном и ионном виде.

### Примеры решения задач

Пример 1. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами:

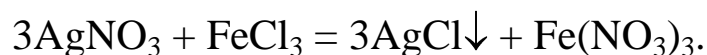
1.  $\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$ .
2.  $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$ .
3.  $\text{HCN} + \text{KOH} \rightarrow$ .
4.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ .

Решение. Реакции в растворах электролитов протекают между ионами, их записывают с помощью ионных уравнений. Большинство этих реакций относят к типу обменных, и сущность их сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Обязательным условием протекания реакций обмена между электролитами в растворах является присутствие малорастворимых веществ, слабых электролитов, газообразных веществ, комплексных ионов.

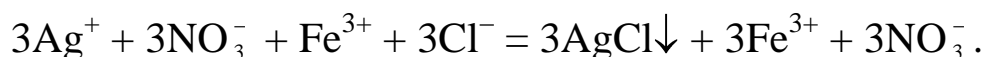
При составлении ионного уравнения все перечисленные выше вещества пишутся в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов, независимо от того, в левой или правой частях уравнения они находятся.

Распишем реакции, приведенные в условии задачи, в молекулярном и ионном виде.

Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

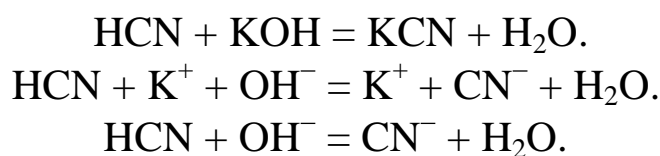
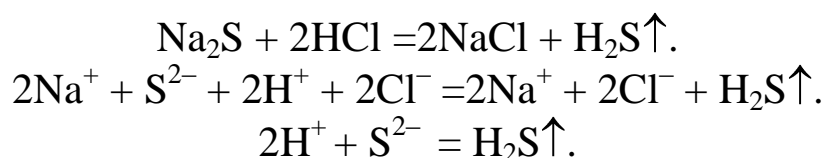


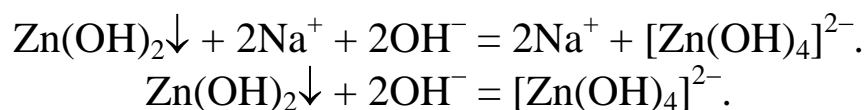
Если из правой и левой частей уравнения исключить одинаковые ионы, то получим краткое ионное уравнение, выражающее суть данной реакции.

Краткое ионное уравнение:



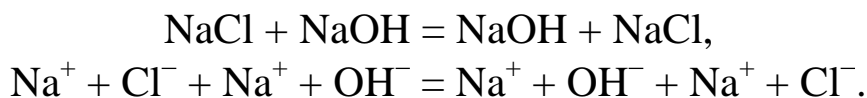
Подобным образом расписываем остальные реакции.



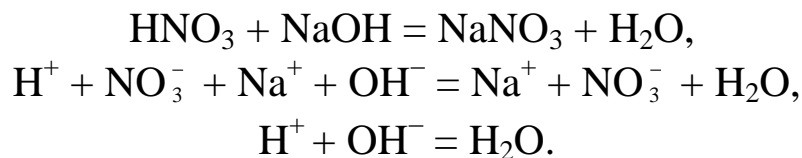


Пример 2. К растворам NaCl, HNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> прибавили раствор гидроксида натрия. В каком случае произошла реакция? Напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

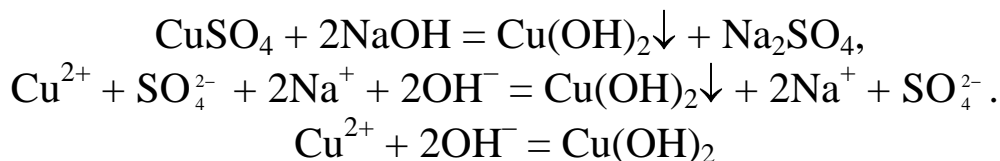
Решение. Чтобы определить, произошла или нет реакция, распишем молекулярные и ионные уравнения:



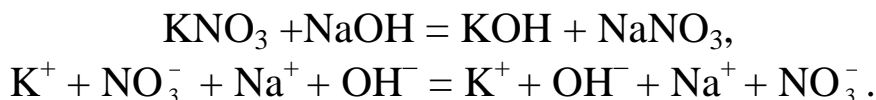
В левой и правой частях уравнения одни и те же ионы, нет никакого изменения, реакция не идет.



Реакция протекает с образованием слабого электролита – воды.



Реакция протекает с образованием осадка гидроксида меди.



Реакция не идет, левая и правая части уравнения идентичны.

### Вопросы для самоподготовки

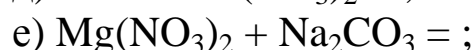
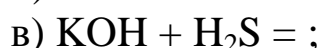
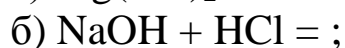
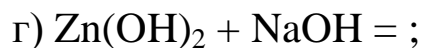
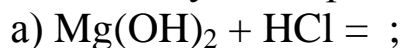
1. Дайте определение понятиям: электролит, неэлектролит, катион, анион, электролитическая диссоциация.
2. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить?
3. Сильные и слабые электролиты. Привести примеры.
4. Составить уравнения диссоциации для следующих соединений: NH<sub>4</sub>OH, Ca(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> в молекулярной и ионной форме.
5. Составить уравнения диссоциации по ступеням для соединений: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S.

6. Что называется константой диссоциации электролита? Привести примеры.

7. Какие уравнения называются ионно-молекулярными? Каковы условия смещения равновесия в ионных реакциях?

8. Раствор содержит смесь солей:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{BaI}_2$ . К нему добавили в избытке  $\text{HCl}$ . Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

9. Допишите молекулярные и составьте ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



10. Напишите уравнения диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении сместится равновесие при добавлении  $\text{Na}_2\text{S}$  и при добавлении  $\text{NaOH}$ ?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- свойства растворов электролитов, теорию электролитической диссоциации;
- понятие степени и константы электролитической диссоциации;
- константы основности и кислотности соединений.

*Уметь*:

- определить по величине степени электролитической диссоциации силу электролита (сильный он или слабый);
- составить уравнение константы диссоциации электролита по ступеням диссоциации,
- писать уравнения ионно-обменных реакций.

### Задания

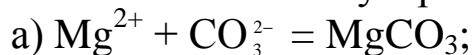
1. Напишите уравнения полной электролитической диссоциации для следующих сильных электролитов:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ;

2. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации для электролитов слабых и средней силы:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ;

3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ; б)  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; в)  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

4. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{K}_2\text{S}$  и  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{FeSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; в)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{KOH}$ ;

5. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



6. Какое из веществ:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями;

7. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $\text{KHCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  б)  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$ ;

8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения взаимодействия в растворах между: а)  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , в)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KOH}$ .

9. Какое из веществ  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  будет взаимодействовать с раствором серной кислоты? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

10. Какое из веществ  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KHCO}_3$  будет взаимодействовать с раствором гидроксида натрия. Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

## 10. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

### Учебная программа раздела

*Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей (все случаи).*

### Краткие теоретические сведения

Наиболее распространённым на Земле и почти универсальным жидким растворителем является вода. Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы  $\text{H}^+$  (автопротолиз). В результате межмолекулярного взаимодействия в чистой воде содержатся помимо молекул  $\text{H}_2\text{O}$  гидроксид-ионы



ОН<sup>-</sup> и катионы водорода Н<sup>+</sup> (точнее, катионы гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>): Н<sub>2</sub>О + Н<sub>2</sub>О  $\rightleftharpoons$  Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> + ОН<sup>-</sup>. Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением: Н<sub>2</sub>О  $\rightleftharpoons$  Н<sup>+</sup> + ОН<sup>-</sup>.

Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации (К<sub>д</sub>):

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^{\circ}\text{C)}$$

и ионным произведением воды К<sub>в</sub>:

К<sub>в</sub> = [Н<sup>+</sup>][ОН<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> (при 25<sup>0</sup>С), (учитывая, что концентрация воды [Н<sub>2</sub>О] = 55,56 моль/дм<sup>3</sup>).

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> равны, т. е.

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_v} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* рН – отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода в растворе: рН = -lg[Н<sup>+</sup>] и *гидроксильный показатель* : рОН = -lg[ОН<sup>-</sup>].

рН + рОН = 14, а в чистой воде и *нейтральных* растворах, когда концентрации ионов равны: рН = рОН = -lg10<sup>-7</sup> = 7.

При рН < 7 среда раствора называется *кислой*. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

При рН > 7 среда раствора называется *щелочной*. В щелочных растворах [ОН<sup>-</sup>] > [Н<sup>+</sup>], т.е. больше 10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup>.

Для точного измерения величины рН используют специальные приборы – рН-метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды. Для приблизительного определения рН служат *кислотно-основные индикаторы* – вещества, которые изменяют окраску в зависимости от рН раствора. Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых придают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в кислой среде в красный цвет, а его анион – в жёлтый в щелочной среде.

*Гидролиз солей – это реакция обменного взаимодействия ионов соли с молекулами воды, которая приводит к образованию слабого электролита и изменению рН раствора.*

Нарушение равновесия диссоциации воды при гидролизе соли происходит вследствие того, что ионы соли связывают один или оба иона воды, образуя малодиссоциирующие соединения. В молекуле воды количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равно:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Если при гидролизе связываются ионы гидроксидов  $\text{OH}^-$ , то возникает избыток ионов водорода  $\text{H}^+$  и среда становится кислой,  $\text{pH} < 7$ . Если связываются ионы  $\text{H}^+$ , то становится избыток ионов  $\text{OH}^-$ , что приводит к возникновению щелочной среды,  $\text{pH} > 7$ .

Поскольку сильные кислоты и сильные основания практически полностью диссоциируют на ионы, то, очевидно, что из ионов, входящих в состав солей, могут связываться с ионами  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  воды только ионы кислотных остатков слабых кислот ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.) и ионы металлов, образующих слабые основания  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др. Поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются.

Существует три вида гидролиза.

1. *Гидролиз по аниону* происходит в растворах солей, состоящих из анионов слабых кислот и катионов сильных оснований. Например, цианид калия  $\text{KCN}$  – соль, образованная слабой циановодородной кислотой  $\text{HCN}$  и сильным основанием  $\text{KOH}$ , гидролиз протекает по аниону  $\text{CN}^-$ , образуется среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

2. *Гидролиз по катиону* происходит в растворах солей, состоящих из катионов слабых оснований и анионов сильных кислот. Например, хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3$  – соль, образованная катионом слабого основания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и анионами сильной кислоты  $\text{HCl}$ , подвергается гидролизу по катиону  $\text{Al}^{3+}$ , образуется кислая среда,  $\text{pH} < 7$ .

3. *Гидролиз по катиону и аниону* одновременно характерен для солей, которые образованы из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот. Например, ацетат аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , является солью слабой уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и слабого основания – гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , подвергается гидролизу и по аниону  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , и по катиону  $\text{NH}_4^+$ .

При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, раствор может иметь либо нейтральную (если образуется кислота и основание, одинаковые по силе), либо щелочную (если основа-

ние сильнее кислоты), либо кислую (если кислота сильнее основания) реакцию.

### Примеры решения задач

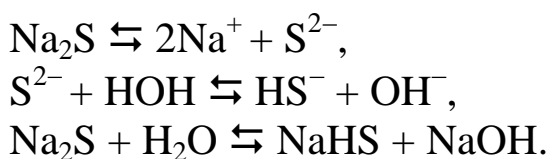
Пример 1. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы следующих солей:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ? Ответ мотивируйте, составив молекулярные и ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

Решение. Гидролиз солей – это реакция обменного разложения между водой и ионами соли, ведущая к образованию слабого электролита, нарушающая диссоциацию воды и, как правило, изменяющая рН раствора. Поэтому гидролизу не подвергаются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, так как они не могут дать слабых электролитов.

Если гидролизу подвергаются многозарядные ионы, гидролиз всегда протекает ступенчато с преобладанием первой стадии и образованием основных и кислых солей. Гидролиз можно усилить, если раствор подогреть или сильно разбавить.

Из солей, приведенных в условии задачи,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  образованы сильными основаниями и сильными кислотами, поэтому они гидролизу не подвергаются, рН растворов этих солей будет примерно равен 7.

Соль  $\text{Na}_2\text{S}$  образована сильным основанием  $\text{NaOH}$  и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{S}$ . Гидролиз пойдет по слабому звену – аниону ступенчато:

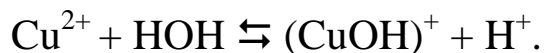


Выше записано краткое ионное уравнение гидролиза. Чтобы написать на его основе молекулярное уравнение, необходимо к ионам краткого ионного уравнения дописать до компенсации зарядов протвионы от исходной соли, в данном случае ионы  $\text{Na}^+$ .

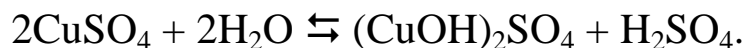
Соль  $\text{CuSO}_4$  образована слабым основанием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и сильной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидролиз пойдет по слабому звену – катиону  $\text{Cu}^{2+}$ :



Краткое ионное уравнение гидролиза:

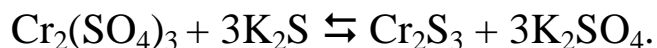


Молекулярное уравнение гидролиза:



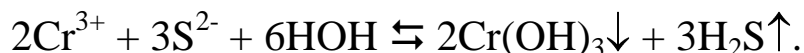
Пример 2. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , зная, что образующийся сульфид хрома не существует в водной среде и полностью гидролизуется.

Решение. При сливании растворов солей происходит следующая обменная реакция:



Соль  $\text{K}_2\text{SO}_4$  образована сильным основанием  $\text{KOH}$  и сильной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гидролизу не подвергается. Соль  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  образована слабым основанием  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{S}$ , поэтому гидролиз пойдет по катиону и по аниону до конца.

Краткое ионное уравнение гидролиза соли  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ :



Молекулярное уравнение реакции с учетом гидролиза соли:



### Вопросы для самопроверки

1. Что называется гидролизом соли? Какие вещества образуются в результате гидролиза?
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Чем это объясняется?
3. Почему соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются?
4. Какова реакция среды в водных растворах солей, образованных:  
а) слабым основанием и сильной кислотой; б) сильным основанием и слабой кислотой; в) слабым основанием и слабой кислотой?
5. Какие соли гидролизуются полностью? Привести примеры.
6. Какие соли гидролизуются с образованием кислых солей или слабо диссоциирующих кислот? Привести примеры.

7. Какие соли гидролизуются с образованием основных солей или слабых оснований? Привести пример.

8. Почему в результате гидролиза изменяются кислотно-основные свойства среды? Как ее можно определить?

9. Почему раствор нитрата алюминия окрашивается в красный цвет при добавлении лакмуса?

10. Написать ионные и молекулярные уравнения ступенчатого гидролиза сульфата железа(II) и сульфида натрия. Какая будет реакция среды этих солей в результате гидролиза?

11. Написать молекулярные и ионные уравнения первой ступени гидролиза нитрата железа(III) и фосфата натрия, определить реакцию среды.

12. Какую реакцию должны показывать водные растворы нитрата аммония, нитрата калия, цианида калия, цианида аммония, ацетата аммония? Ответ мотивировать и написать соответствующие уравнения реакций в ионном виде.

13. Как отразится на химическом равновесии реакции гидролиза цианида натрия прибавление щелочи, кислоты или хлорида аммония?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- гидролиз солей;
- виды гидролиза солей;
- реакцию среды в водных растворах солей;
- количественные характеристики гидролиза.

*Уметь*:

- составить уравнение гидролиза соли в молекулярной и ионно-молекулярной формах;
- предсказать по формуле соли pH среды при гидролизе этой соли.

### Задания

1. Какая среда будет в водных растворах следующих солей:  $AlCl_3$ ,  $KNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2S$ ?

2. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов  $K_2S$  и  $CrCl_3$ . Каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца.

3. Какое значение pH ( $>7$ ,  $7$ ,  $<7$ ) имеют растворы солей  $MnCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

4. Какие из солей  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $K_2S$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KCl$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

5. При смешивании растворов  $FeCl_3$  и  $Na_2CO_3$ , каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

6. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей  $CH_3COOK$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Al(NO_3)_3$ . Какое значение pH ( $>7$ ,  $7$ ,  $<7$ ) имеют растворы этих солей?

7. Какие из солей  $RbCl$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

8. При смешивании растворов  $CuSO_4$  и  $K_2CO_3$  выпадает осадок основной соли  $(CuOH)_2CO_3$  и выделяется  $CO_2$ . Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения происходящего гидролиза.

9. При смешивании растворов  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Na_2CO_3$  каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения происходящего совместного гидролиза.

10. Какие из солей  $NaBr$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CoCl_2$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

11. Почему растворы солей  $NaF$  и  $NaClO$  имеют щелочную реакцию, а растворы солей  $ZnSO_4$  и  $NH_4NO_3$  – кислую? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

12. Какая соль в большей степени гидролизуется:  $Na_2S$  или  $Al_2S_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  или  $K_2CO_3$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

## 11. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

### Учебная программа раздела

*Буферные системы. Способы их получения, механизм действия. Буферная емкость систем. Произведение растворимости трудно-*

*растворимых веществ. Условия получения и растворения осадка труднорастворимого вещества. Определение насыщенного, ненасыщенного и перенасыщенного растворов с точки зрения произведения растворимости.*

### Краткие теоретические сведения

*Расчет рН сильных кислот и оснований.* Концентрацию ионов водорода  $[H^+]$  удобнее выражать в логарифмической форме. Зеренсен предложил эту величину называть водородным показателем, а Кларк обозначать через рН.

*Водородный показатель* представляет собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Наряду с рН применяют гидроксильный показатель рОН:

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

Исходя из ионного произведения воды  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ , прологарифмировав его и изменяя знаки у логарифмов на обратные, получим

$$pH + pOH = 14 \text{ (при } 25 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Следовательно, для любого водного раствора имеем соотношение

$$pH = 14 - pOH \text{ (при } 25 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

*В сильных кислотах* концентрация меньше  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН рассчитывают без учета изменения ионной силы раствора.

*В сильных основаниях*  $[OH^-]$  считается практически равной концентрации основания, если она меньше  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Следовательно, для расчетов можно применять следующие формулы:

$$[OH^-] = C_{\text{осн.}}; \quad pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_{\text{осн.}};$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad pH = 14 - pOH.$$

*Слабые кислоты.* Из уравнения диссоциации кислоты следует, что  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ .

$H^+$  и  $A^-$  ионы образуются в равных количествах и их концентрации будут равны:  $[H^+] = [A^-]$ .

Если раствор мало разбавлен, то почти вся присутствующая кислота находится в виде недиссоциированных молекул. Следовательно, можно принять, что  $[HAn] = C_{\text{кисл}}$  по закону действующих масс.

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]},$$

так как  $[H^+] = [An^-]$ , то отсюда

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{кисл}}}, \quad [H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}$$

Чтобы от  $[H^+]$  перейти к рН раствора, прологарифмируем уравнение и сменим знаки у логарифмов на обратные:

$$pH = 1/2 pK_{\text{кисл}} - 1/2 \lg C_{\text{кисл}}.$$

*Слабые основания.* Исходя из диссоциации слабого основания, аналогично, как и в предыдущем случае, определяем вначале  $[OH^-]$ , а затем рН.

$$pH = 14 - 1/2 pK_{\text{осн}} + 1/2 \lg C_{\text{осн}}.$$

*Буферные растворы.* Буферная система – это равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях. Протолитические буферные системы поддерживают постоянство рН при добавлении небольших количеств кислот и оснований. Протолитические буферные системы состоят из слабой кислоты и избытка сопряженного с ней основания (1-й тип, например, ацетатная буферная система, состоящая из уксусной кислоты и ацетата щелочного металла). Или слабого основания и избытка сопряженной с ним кислоты (2-й тип, например, аммиачная буферная система, состоящая из аммиака и соли аммония с сильной кислотой).

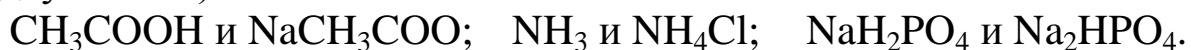
Раствор, содержащий одну или несколько буферных систем, называется буферным. Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

1) частичной нейтрализацией слабого электролита сильным:





2) смешиванием растворов слабых электролитов с их солями (или двух солей):



Буферные растворы имеют две главные количественные характеристики – рН и буферную емкость  $\beta$ .

Способность буферных смесей поддерживать практически постоянное рН в растворе не безгранична, предел ее зависит от концентрации компонентов буферной смеси. Таким образом, буферная смесь обладает определенной буферной емкостью, то есть имеется предельное количество кислоты или основания, которое можно добавить к буферному раствору, и при этом значение рН изменилось бы не более чем на единицу. Наибольшая буферная емкость наблюдается у растворов, содержащих равные концентрации слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли. По мере добавления к буферному раствору кислоты или основания устойчивость раствора к изменению рН постепенно уменьшается.

*Вычисление  $[H^+]$  и рН в буферных растворах слабых кислот и их солей.* Зная константу диссоциации слабой кислоты, нетрудно вычислить рН буферного раствора.

Диссоциация уксусной кислоты протекает по уравнению



$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ или}$$

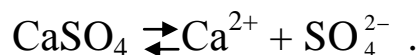
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{кисл}}}.$$

*Расчет рН буферной смеси, образованной слабым основанием и его солью.* Для смеси слабого основания и его соли, например,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

$$K_{\text{осн.}} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{осн.}}}, \text{ или}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{кисл.}}}.$$

*Произведение растворимости электролита.* Известно, что при растворении твёрдого тела в воде растворение прекращается, когда получается насыщенный раствор, т.е. когда между растворяемым веществом и находящимися в растворе молекулами установится равновесие. При растворении сильного электролита, например, соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы; следовательно, равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твёрдой солью и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие



твёрдая соль                      ионы в растворе

Константа равновесия  $K_p$  для этого процесса выразится уравнением

$$K_p = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]} .$$

Знаменатель дроби, концентрация твёрдой соли, представляет собой постоянную величину. Тогда, обозначая  $K_p [\text{CaSO}_4] = K_c$ , получим

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_c .$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться; ее называют произведением растворимости электролита и обозначают буквами *ПР*.

Заменив величину  $K_c$  на *ПР* ( $\text{CaSO}_4$ ), получим

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] .$$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  равна  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  равна  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Следовательно, произведение растворимости этой соли будет равно

$$\text{ПР}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4} .$$

Приведенный расчёт, сделанный на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точен, так как здесь не уч-

тено влияние на растворимость электролита электростатических сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т.е. если вместо концентраций  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  взять активности этих ионов, то величина произведения растворимости несколько уменьшится; уточнённое значение  $\text{ПР}(\text{CaSO}_4)$  равно  $1,3 \cdot 10^{-4}$ .

В случае очень малорастворимых электролитов влияние указанных сил можно не принимать во внимание.

В тех случаях, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, при вычислении произведения растворимости их концентрации должны быть возведены в соответствующие степени. Например:

$$\text{ПР}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2.$$

Знание величины произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях, что особенно важно для аналитической химии.

*Условие образования осадка:* малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентрации его ионов становится больше величины произведения растворимости (ПР) электролита, то есть в случае  $\text{PbI}_2$ , когда  $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 > \text{ПР}(\text{PbI}_2)$ . Это будет достигнуто путем прибавления избытка электролита, содержащего ионы  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{I}^-$ .

*Растворение осадка* будет происходить тогда, когда произведение концентрации ионов станет меньше величины произведения растворимости (ПР) электролита, то есть в случае  $\text{PbI}_2$ , когда  $[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 < \text{ПР}(\text{PbI}_2)$ . Последнего можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор. Например, образованием малодиссоциированного соединения, комплексного иона, менее растворимого соединения или изменением заряда иона в окислительно-восстановительной реакции.

Надо, однако, иметь в виду, что *произведение растворимости, вычисленное без учета коэффициентов активности, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов* и при условии, что концентрации других находящихся в растворе ионов невелики. Это объясняется тем, что коэффициенты активности близки к единице только в очень разбавленных растворах. Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ, вследствие изменения коэффициентов активности ионов. Поэтому расчеты, производимые по произведению растворимости без

учета коэффициентов активности, приводят в этих случаях к неверным результатам.

### Примеры решения задач

Пример 1. Имеется раствор хлороводородной (соляной) кислоты с концентрацией  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Чему равен рН раствора?

Решение. Определяем водородный показатель по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-5} = 5.$$

Пример 2. Чему равна концентрация водородных ионов в растворе хлороводородной кислоты, если рН раствора равен 4,4?

Решение. Зная, что  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 4,4$ ;

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,4} = 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 3. Чему равен рН  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> раствора КОН?

Решение. Из условия  $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{pOH} = -\lg 10^{-4} = 4$ ,  $\text{pH} = 14 - 4 = 10$ .

Пример 4. Рассчитать рН  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Решение. Находим по приложению А  $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,73$ , тогда  $\text{pH} = 1/2 \cdot 4,73 - 1/2 \lg 0,1 = 2,87$ .

Пример 5. Вычислить рН буферной смеси  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ . Как изменится рН при добавлении к 1 дм<sup>3</sup> смеси:

а) 0,01 моля  $\text{HCl}$ ; б) 0,01 моля  $\text{NaOH}$ ; в) разбавлении водой в 100 раз; г) увеличении концентрации кислоты в 10 раз; д) увеличении концентрации соли в 10 раз.

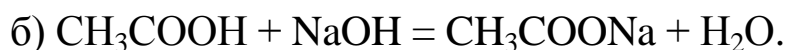
Исходная концентрация 0,1 моль/ дм<sup>3</sup>.

Решение.  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{осн}}}$ . По справочнику (приложение А)

$$\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,73. \text{ Тогда } \text{pH} = 4,73.$$

а) При добавлении 0,01 моля  $\text{HCl} - \text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$ .

Концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  возрастет и станет 0,11, а концентрация соли уменьшится:  $0,10 - 0,01 = 0,09$  моль/дм<sup>3</sup>.  $\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67$ .



Концентрация соли возрастет до 0,11, а концентрация кислоты уменьшится до 0,09 моль/дм<sup>3</sup>.  $\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84$ .

в) При разбавлении водой концентрации уменьшаются пропорционально и pH не изменится.

г) Концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  возросла в 10 раз и стала 1,0 моль/дм<sup>3</sup>. В этом случае  $\text{pH} = \frac{4,73 - \lg 1,0}{0,1} = 3,74$ .

д) Концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$  возросла в 10 раз и стала 1,0 моль/дм<sup>3</sup>. В этом случае  $\text{pH} = 4,73 - \lg \frac{1,0}{0,1} = 5,74$ .

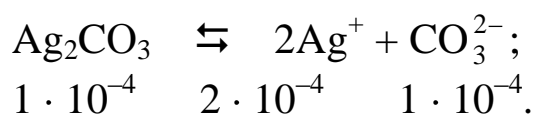
Пример 6. Для насыщенного при 20 °С раствора  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  найдено, что концентрация соли составляет  $2,7 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>. Вычислить величину произведения растворимости  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Решение. Для того чтобы найти произведение растворимости, необходимо знать молярную растворимость соли в воде S.

$$S(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{M(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \frac{2,7 \cdot 10^{-2}}{270} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

где M ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) – молярная масса  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Напишем равновесие растворимости, указав под каждым компонентом значение его молярной концентрации с учетом стехиометрических коэффициентов:

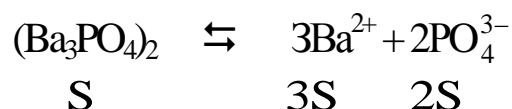


Рассчитаем величину произведения растворимости

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (1 \cdot 10^{-4}) = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 7. Произведение растворимости  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  составляет  $6,0 \cdot 10^{-39}$ . Вычислить массовую концентрацию соли и каждого из ионов в насыщенном растворе.

Решение. Исходя из равновесия растворимости и его стехиометрии, выразим равновесные концентрации (S) ионов через молярную растворимость.



и подставим их в выражение произведения растворимости  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

$$\text{ПР } (\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3\text{S})^3 \cdot (2\text{S})^2 = 6 \cdot 10^{-39}.$$

$$\text{S} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3. \quad \text{S} = \sqrt{6 \cdot 10^{-39}} \cdot 9 \cdot 10^{-39} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3\text{S} = 3,0 \cdot 9 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2\text{S} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/дм}^3.$$

Вычисляем значение массовой концентрации соли в г/дм<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} \Gamma &= [\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = 9 \cdot 10^{-9} \cdot \text{M}[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = 9 \cdot 10^{-9} \cdot 602 = \\ &= 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3. \end{aligned}$$

602 – молярная масса  $[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2]$ .

Пример 8. Вычислить рН, при котором происходит полное осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

$$\text{Решение. ПР } (\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-11}.$$

Практически полным осаждение какого-либо вещества можно считать при условии, если молярная концентрация его в растворе по окончании осаждения равна  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>. Такой будет и концентрация  $\text{Mg}^{2+}$ . Исходя из этого получаем:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{pOH} = -\lg 4 \cdot 10^{-3} = 2,4. \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,4 = 11,6.$$

Пример 9. При каком рН достигается практически полное осаждение  $\text{Ca}^{2+}$ -иона в виде  $\text{CaCO}_3$  из раствора, содержащего  $0,005$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$ , при употреблении 50 % избытка осадителя в общем объеме раствора  $100 \text{ см}^3$ .

Решение. Прежде всего находим величину С, то есть избыток осадителя в моль/дм<sup>3</sup>. На осаждение  $0,005$  моля  $\text{Ca}^{2+}$  потребуется столько же молей осадителя, например,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , а с 50% избытком –  $0,0075$  моля. Следовательно, избыток осадителя равен  $0,0025$  моля в  $100 \text{ см}^3$ , а в  $1 \text{ дм}^3$  –  $0,025$  моля. Такова концентрация осадителя по окончании осаждения. Такова же была бы и концентрация ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в растворе, если бы они все оставались свободными.

Однако в действительности часть их превратится в анионы  $\text{HCO}_3^{2-}$ , а часть – в молекулы в  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; таким образом, общая концентрация  $C$  равна

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Для того чтобы осаждение кальция было практически полным, концентрация  $\text{CO}_3^{2-}$  должна быть не меньше величины

$$\frac{PP(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]} = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{10^{-6}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3.$$

Следовательно, задача заключается в том, чтобы создать такую предельную концентрацию  $\text{H}^+$ , которая обеспечила бы необходимую минимальную концентрацию иона-осадителя ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Поэтому в первом приближении, пренебрегая теми частицами, которые образуются в последнюю очередь при связывании  $\text{CO}_3^{2-}$  ионами водорода, а именно в данном случае образованием молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , можно написать:

$$C = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \approx 2,5 \cdot 10^{-2}.$$

Подставив найденное значение  $[\text{CO}_3^{2-}]$  в уравнение, имеем

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} - 4,8 \cdot 10^{-3} \approx 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3.$$

Зная концентрацию  $[\text{CO}_3^{2-}]$  и  $[\text{HCO}_3^-]$ , вычисляем исходную концентрацию  $[\text{H}^+]$  из уравнения для константы ионизации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  по второй ступени:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

При этом получим

$$[\text{H}^+] = \frac{4,8 \cdot 10^{-11} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{4,8 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{pH} = -\lg 2 \cdot 10^{-10} = 9,7.$$

Чтобы осаждение  $\text{CaCO}_3$  было полным, его нужно вести в щелочной среде при  $\text{pH} = 9,7$ . Проверим правильность предположения о том, что образованием неионизированных молекул  $\text{H}_2\text{CO}_3$  можно пренебречь.

$$\frac{K_1}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ или } \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-10}} \approx 2000 \text{ раз,}$$

где  $K_1$  по справочнику равно  $4,5 \cdot 10^{-7}$ .

Таким образом, при данном  $\text{pH}$  концентрация  $[\text{HCO}_3^-]$  приблизительно в 2000 раз превышает концентрацию молекул  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ . Значит, образованием молекул  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  мы имеем полное право пренебречь.

### Вопросы для самоподготовки

1. Что называется буферной системой?
2. В чем заключается буферное действие?
3. Какие существуют способы приготовления буферных растворов?
4. Разберите на примере фосфатного буфера механизм его действия при добавлении небольших количеств  $\text{HCl}$  и  $\text{KOH}$ .
5. Приведите пример буферных растворов, имеющих  $\text{pH} > 7$  и  $\text{pH} < 7$ . Укажите сопряженные протолитические пары.
6. Приведите три способа приготовления фосфатного буфера, содержащего дигидрофосфат- и гидрофосфат-ионы.
7. Что называется произведением растворимости? Написать математическое выражение ПР хлорида серебра, хлорида свинца, сульфида меди, йодида ртути, фосфата кальция.
8. Дать определение насыщенного, ненасыщенного и перенасыщенного растворов с точки зрения произведения растворимости.
9. Сравнить растворимость солей: сульфида меди, сульфида железа и сульфида цинка по величине произведения растворимости. Какая из солей наименее растворима?
10. Как пользоваться величиной ПР при решении вопроса об образовании осадка? В каких случаях осадок образуется при смешивании растворов двух электролитов, в каких случаях осадок не образуется?
11. Как влияет введение одноименного иона на растворимость осадка? Объяснить с точки зрения гетерогенного равновесия, почему введение избытка осадителя понижает растворимость осадка?



12. Каковы условия растворения осадка? Объяснить с точки зрения гетерогенного равновесия: а) почему гидроксид магния растворяется в кислотах и в хлориде аммония? б) почему карбонат бария легко растворяется в соляной кислоте, а сульфат бария – не растворяется?

13. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору нитрата серебра добавить равный объем 1н раствора серной кислоты?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- что такое буферная система;
- способы приготовления буферных систем;
- механизм действия буферных растворов;
- буферную емкость раствора;
- произведение растворимости;
- условия образования осадка;
- условия растворения осадка.

*Уметь*:

- вычислять произведение растворимости по концентрации ионов;
- писать математическое выражение ПР для различных трудно-растворимых солей;
- рассчитывать рН, при котором происходит полное осаждение вещества или иона.

### Задания

1 – 10. Рассчитать и назвать рН растворов следующих соединений, если концентрации равны 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

Название	Формула	Ответ
1	2	3
Азотистая кислота	HNO <sub>2</sub>	2,65
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub>	2,00
Синильная кислота	HCN	4,61
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	3,38
Плавиковая кислота	HF	2,58
Соляная кислота	HCl	2,00
Аммиак	NH <sub>4</sub> OH	10,62

1	2	3
Гидроокись натрия	NaOH	12,00
Бромистоводородная кислота	HBr	2,00
Гидроксид калия	KOH	12,00

11. Определить рН  $0,5 \text{ дм}^3$  буферного раствора, содержащего 10 г уксусной кислоты и 10 г ацетата натрия.

12. Определить рН буферного раствора, содержащего 10 г аммиака и 10 г хлорида аммония.

13. Сколько граммов аммиака необходимо добавить к  $0,5 \text{ л}$   $0,1 \text{ М}$  раствора хлорида аммония, чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 8$ ?

14. Сколько граммов сухого ацетата натрия необходимо добавить к  $0,5 \text{ дм}^3$   $0,1 \text{ М}$  уксусной кислоты, чтобы получить буферный раствор с  $\text{pH} = 3$ ?

15. Рассчитать отношение концентраций буферного раствора с  $\text{pH} = 10$ , содержащего  $\text{HCN} + \text{KCN}$ . Ответ:  $0,161 \text{ мол/ дм}^3$ .

16. Образуется ли осадок хлорида серебра при сливании равных объемов  $0,1 \text{ н}$  растворов хлороводорода и нитрата серебра?  $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ .

17. Растворимость гидроксида магния при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  равна  $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ . Найти произведение растворимости вещества.

18. Растворимость иодида свинца ( $\text{PbI}_2$ ) при  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  равна  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ . Рассчитать концентрацию ионов свинца и иода в насыщенном растворе иодида свинца, принимая диссоциацию последнего полной.

19. Сколько воды потребуется для растворения при комнатной температуре 1 г карбоната бария ( $\text{BaCO}_3$ )? Произведение растворимости  $\text{BaCO}_3$  равно  $1,9 \cdot 10^{-9}$ .

20. Требуется узнать, образуется ли осадок хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ) при сливании равных объемов  $0,01 \text{ н}$  растворов хлороводорода и нитрата серебра. Произведение растворимости хлорида серебра равно  $1,6 \cdot 10^{-10}$ .

## 12. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### Учебная программа раздела

*Классификация дисперсных систем. Методы получения коллоидных растворов (диспергирование, конденсация). Поверхностные явления, адсорбция. Устойчивость коллоидных систем.*

*Микрогетерогенные системы – суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли.*

### Краткие теоретические сведения

*Дисперсные системы – это гетерогенные системы, состоящие как минимум из двух фаз, одна из которых (дисперсная фаза) является раздробленной, прерывной, а другая (дисперсионная среда) представляет собой нераздробленную, непрерывную часть.*

По размеру частиц дисперсные системы классифицируются.

### Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Название системы	Характер и размеры частиц, м	Гетерогенность и устойчивость
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, аэрозоли)	Крупные частицы, $10^{-5} - 10^{-7}$	Гетерогенны, неустойчивы
Коллоидно-дисперсные системы (золи)	Коллоидные частицы, $10^{-7} - 10^{-9}$	Микрогетерогенны, довольно устойчивы
Истинные растворы	Молекулы, ионы, $10^{-10}$	Гомогенны, устойчивы

*По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают свободнодисперсные системы, имеющие подвижную дисперсную фазу, и связнодисперсные системы, дисперсная фаза которых неподвижна.*

*К свободнодисперсным системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. Это приводит к тому, что такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. К подобным сис-*

темам относятся лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли.

К *связнодисперсным системам* относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы такой структуры могут совершать только колебательные движения. Сюда относятся капиллярно-пористые тела, мембраны, гели – образовавшиеся из золь в результате потери ими устойчивости, студни, твердые растворы.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в *агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды* и позволяет выделить девять типов систем. Сокращенно тип записывается в виде дроби, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл.).

**Типы дисперсных систем**

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Название дисперсной системы, примеры
Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии. Пульпы, пасты, илы, бактерии, золи металлов в воде, взвеси
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии. Молоко, природная нефть, кремы, смазки
Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии. Флотационные, противопожарные, мыльные пены
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы. Минералы, бетон, сплавы, ситаллы, композитные материалы, самоцветы
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели. Адсорбенты, почвы, грунты, некоторые минералы
Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели. Пемза, силикагель, активные угли, катализаторы в газах
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы). Порошки, табачный дым, угольная, космическая пыль
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы). Туман, тучи, кучевые облака
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности. Атмосфера Земли. Коллоидные системы отсутствуют

В общем случае все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, принято называть *золями*. Поэтому системы Ж/Г и Т/Г имеют общее название *аэрозоли*, Г/Ж, Ж/Ж, Т/Ж – *лиозоли*. В зависимости от природы дисперсной среды лиозоли называют гидрозолями, алкозолями, бензозолями и др.

По межфазному взаимодействию между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды системы могут быть *лиофильными* (в воде *гидрофильными*) и *лиофобными* (в воде *гидрофобными*). В лиофильных системах характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае воды – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы – сольватация (гидратация). Лиофильные системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так, мыла и многие глины самопроизвольно "распускаются" в воде.

В лиофобных системах межмолекулярное взаимодействие слабое, диспергирование происходит за счет внешней работы. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы, хотя могут быть вполне устойчивы кинетически, существуя длительное время в метастабильном состоянии.

*Коллоидными растворами* называют высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии. Вещество раздроблено до частиц размером  $10^{-7} - 10^{-9}$  м (дисперсная фаза), невидимых в оптический микроскоп, распределенных в дисперсионной среде.

Коллоидные растворы по размеру частиц занимают промежуточное положение между истинными растворами ( $10^{-10}$  м) и грубодисперсными системами (более  $10^{-7}$  м), поэтому методы получения коллоидных систем можно разделить на две основные группы:

1) *диспергирование* – дробление крупных частиц до коллоидной дисперсности;

2) *конденсация* – соединение отдельных частиц растворенного вещества в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров.

*Диспергационные методы* включают прежде всего *механические* способы измельчения. Это истирание, дробление, удар, расщепление. В лабораториях и промышленности для этих целей используются дробилки, жернова и мельницы различного типа (шаровые, коллоидные).

В настоящее время широко используется *ультразвуковой* метод, в котором разрывающие усилия возникают вследствие чередующихся локальных сжатий и расширений жидкости при прохождении волны.

Находит применение также метод вольтовой дуги, возникающей между электродами в жидкости (*электрическое диспергирование*). Таким образом получают гидрозолы щелочных металлов.

В основе *конденсационных методов* получения дисперсных систем лежат процессы образования новой фазы из молекул, ионов, атомов в гомогенной среде. При этом система должна находиться в пересыщенном состоянии. Если химический потенциал вещества в новой фазе меньше, чем в исходной, то процесс возможен.

По природе сил, вызывающих конденсацию, различают физическую и химическую конденсацию.

*Физическая конденсация* требует создания условий, при которых молекулы или ионы будут конденсироваться, образуя дисперсную фазу, причем конденсация должна прекратиться, когда частицы достигнут коллоидных размеров. Физическая конденсация может осуществляться из паров или путем замена растворителя.

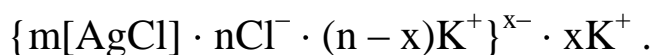
*Конденсация из паров* достигается изменением параметров системы. Например, при понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, что приводит к возникновению новой фазы.

В *методе замены растворителя* изменяют состав и свойства среды. Например, в насыщенный раствор молекулярной серы в этиловом спирте вливают большой объем воды. Новый смешанный раствор оказывается пересыщенным, молекулы серы образуют частицы новой фазы. Этим методом получают золи серы, фосфора, мышьяка, канифоли, ацетилцеллюлозы, органических веществ. При этом исходные растворы веществ в этиловом спирте или ацетоне вливают в воду.

Методы *химической конденсации* также основаны на выделении новой фазы из пересыщенного раствора, но она образуется в результате химической реакции, например, реакций окисления, гидролиза, диссоциации, двойного обмена. Размер образующихся частиц зависит от соотношения скоростей образования зародыша и его роста. Для того чтобы получались мелкие частицы, первый фактор должен быть преобла-

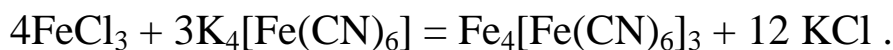
дающим. Реакцию надо вести в разбавленном растворе, чтобы снизить скорость роста кристаллических частиц. Это позволяет получить частицы размером  $10^{-7} - 10^{-9}$  м, что обеспечивает седиментационную устойчивость системы.

Другое условие – одно из реагирующих веществ необходимо взять в избытке, чтобы сформировать на поверхности двойной электрический слой (ДЭС), который обеспечит агрегативную устойчивость. Например, реакция  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$  при определенных условиях приводит к получению новой фазы. При избытке хлорида калия на поверхности кристаллов хлорида серебра образуется двойной электрический слой. Кристалл вместе с двойным электрическим слоем называется мицеллой. Его изображают в виде формулы мицеллы, в нашем случае она имеет вид

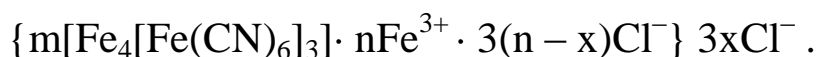


В центре мицеллы находится кристаллическое тело, называемое агрегатом, на нем адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку. Эти ионы сообщают агрегату электрический заряд и называются потенциалопределяющими, вместе они образуют ядро мицеллы. Ядро создает электростатическое поле, под действием которого к нему притягиваются из раствора противоионы, образующие адсорбционный и диффузный слои. Выражение в фигурных скобках представляет собой коллоидную частицу. Она состоит из кристалла  $m[\text{AgCl}]$ ; потенциалопределяющих ионов  $n\text{Cl}^-$ ; противоионов адсорбционного слоя  $(n - x)\text{K}^+$  и ионов диффузного слоя мицеллы  $x\text{K}^+$ .

Мицелла электронейтральна, но коллоидная частица имеет заряд. Если заряды ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, в формуле ставятся коэффициенты. Например, коллоидный раствор берлинской лазури можно получить по реакции.



Для случая избытка хлорида железа(III) формула мицеллы имеет вид



Для получения дисперсных систем используется физико-химическое дробление осадков или *пептизация*. Формально пептизацию можно отнести к методам диспергирования, но пептизируемый осадок – это уже диспергированный материал, доведенный до коллоидной степени измельчения, в котором частицы в результате слипания

образовали крупные агрегаты. Существует три способа перевода такого осадка в коллоидный раствор.

Первый способ – *адсорбционная пептизация*. К осадку добавляется пептизатор, ионы которого образуют двойной электрический слой на поверхности частиц, что способствует их отталкиванию друг от друга. Например, к свежему рыхлому осадку гидроксида железа(III) прибавляют раствор хлорида железа(III), при этом возникает двойной электрический слой, и частицы уходят в раствор.

Второй способ – *пептизация путем поверхностной диссоциации*. При добавлении кислоты или щелочи к амфотерному гидроксиду алюминия образуются растворимые соединения, которые формируют двойной электрический слой.

Третий способ – *пептизация путем промывания осадка*. Он используется в том случае, когда из-за высокой концентрации электролита двойной электрический слой на поверхности частиц сжат. Промывание способствует снижению концентрации электролита и, как следствие, росту толщины двойного электрического слоя, что приводит к увеличению расстояния действия сил отталкивания, а это вызывает коллоидное растворение осадка.

Важнейшей и сложнейшей проблемой коллоидной химии является устойчивость дисперсных систем. В коллоидных системах различают два вида устойчивости – седиментационную и агрегативную.

Дисперсная система считается *седиментационно-устойчивой*, если частицы не оседают и находятся в стабильном равновесии. Это возможно, если размеры частиц постоянны. Но частицы дисперсной фазы склонны укрупняться путем их слипания или перекристаллизации, что приводит к нарушению седиментационной устойчивости и выпадению осадка.

*Агрегативная устойчивость* – способность дисперсной системы сохранять неизменными размеры частиц. Устойчивость может быть потеряна за счет *коагуляции*, которая представляет собой процесс слипания частиц с образованием более крупных агрегатов. При этом теряется седиментационная устойчивость и наступает разрушение дисперсной системы с образованием осадков различной структуры, которые называются коагулятами. Коагуляция может наступить под воздействием температуры (нагревание, замораживание), химических агентов, механических факторов и других причин, способных разрушить энергетический барьер.



Все электролиты вызывают коагуляцию после достижения критического значения концентрации  $C_k$ , которое называют порогом коагуляции – это минимальная концентрация электролита в коллоидном растворе, вызывающая его коагуляцию. Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, одинаковый с зарядом противоионов мицеллы. Коагулирующая способность ионов возрастает с ростом их заряда и размера.

Различают концентрационную и нейтрализационную коагуляции электролитами.

*Концентрационная коагуляция* наблюдается при увеличении концентрации электролита, при этом диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, что приводит к коагуляции.

При *нейтрализационной коагуляции* ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, они теряют заряд и слипаются.

Современная теория устойчивости дисперсных систем или теория ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) утверждает, что между частицами дисперсной фазы действуют силы межмолекулярного притяжения и отталкивания. Их баланс определяет поведение системы. Согласно этой теории порог коагуляции определяется по формуле:

$$C_k = \text{const}/z^6,$$

где  $z$  – валентность иона – коагулятора. Если принять  $C_k$  для одновалентного иона за единицу, то согласно уравнению.

$$C_k^1 : C_k^2 : C_k^3 = 729 : 114 : 1.$$

Как правило, экспериментальные и теоретические данные хорошо совпадают.

Начало коагуляции может быть определено по разным признакам: по изменению окраски золя, появлению мути, началу выделения дисперсной фазы в осадок и т. п. Порог коагуляции зависит от концентрации золя. Величина эта является относительной характеристикой и всегда необходимо точно указывать условия, в которых проводилось определение порога коагуляции.

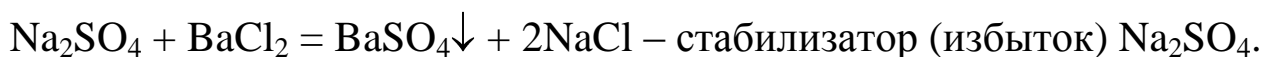
В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название *правило Шульце-Гарди, или правило зна-*

чимости. Кроме того, было установлено, что коагулирующая сила ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона.

Часто коагуляция обусловлена чисто физическими факторами – механическим воздействием, нагреванием, замораживанием, разбавлением или концентрированием, влиянием света, рентгеновских лучей, радиоактивного излучения, электрического разряда, ультразвука и т. п. Наконец, разрушение коллоидной системы может наступить спонтанно при длительном хранении.

### Примеры решения задач

Пример 1. Напишите формулу мицеллы для реакции:

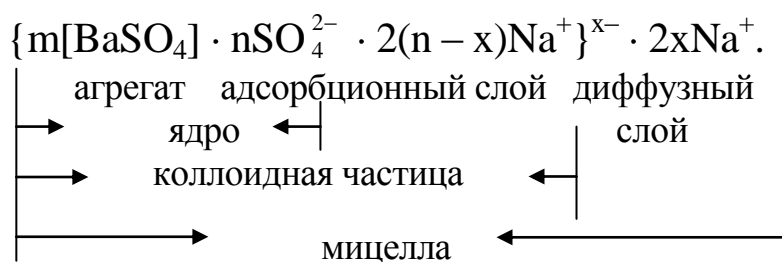


Решение. Сульфат бария выпадает в осадок, его молекулы объединяются и образуют ядро коллоидной частицы  $m[\text{BaSO}_4]$ . На поверхности ядра адсорбируются из раствора ионы стабилизатора  $\text{SO}_4^{2-}$ , близкие по природе к составу ядра и частица приобретает отрицательный заряд. Эти адсорбированные ионы называются потенциалопределяющими.

Отрицательно заряженная частица притягивает из раствора ионы противоположного знака – противоионы  $\text{Ba}^{2+}$ . Противоионы находятся в движении и часть их адсорбируется на частице. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы и противоионы образуют адсорбционный слой.

Другая часть противоионов находится в жидкой фазе и образует подвижный диффузионный слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется коллоидной частицей и имеет заряд, одинаковый с зарядом потенциалопределяющего иона. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют мицеллу. Заряд мицеллы равен нулю.

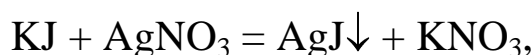
Строение мицеллы золя  $\text{BaSO}_4$  можно представить следующей схемой:



Пример 2. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$ , чтобы получить коллоидную частицу, несущую положительный электрический заряд?

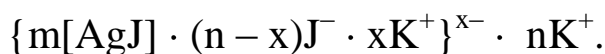
Решение. В примере 1 получена коллоидная частица с отрицательным зарядом. Чтобы перезарядить её необходимо взять в качестве стабилизатора (в избытке) раствор  $\text{BaCl}_2$  и к нему приливать раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В данном случае в качестве потенциалоопределяющих ионов будут адсорбироваться ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , и частица приобретет положительный заряд, противоионы –  $\text{Cl}^-$ . Формула образующейся мицеллы будет иметь вид:  $\{m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+} \cdot x\text{Cl}^-$ .

Пример 3. Золь иодида серебра, получаемый по реакции:



при некотором избытке  $\text{KJ}$ , коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

Решение. Строение мицеллы золя следующее:



Ионами, образующими диффузный слой, т.е. противоионами, являются катионы  $\text{K}^+$ . Следовательно, при выяснении коагулирующего действия необходимо сравнить заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона  $\text{Ca}^{2+}$  выше заряда иона  $\text{K}^+$ , то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  сильнее.

Пример 4. Как изменится порог коагуляции золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ , если для коагуляции  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя потребуется  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  раствора  $\text{NaCl}$  с концентрацией  $0,5 \text{ кмоль/м}^3$ ? Определите порог коагуляции под действием раствора  $\text{MgCl}_2$ , концентрацией  $0,036 \text{ кмоль/м}^3$  (его потребуется  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  на  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя) и раствора  $\text{AlCl}_3$ , концентрацией  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$  (его потребуется  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  на  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя). Проверить выполнение условия  $C_k^1 : C_k^2 : C_k^3 = 729 : 114 : 1 = 1:(1/2^6):(1/3^6) = 1:0,016:0,0014$ .

Решение. Воспользуемся формулой

$$C_k = \frac{cV}{w},$$

где  $c$  – концентрация электролита (кмоль/м<sup>3</sup>),  $V$  – объем раствора электролита;  $w$  – объем золя. Формула справедлива при ( $V \ll w$ ).

$$C_k(\text{NaCl}) = \frac{0,5 \cdot 1,2 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_k(\text{MgCl}_2) = \frac{0,036 \cdot 0,4 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_k(\text{AlCl}_3) = \frac{0,01 \cdot 0,1 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-6}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_k(\text{NaCl}) : C_k(\text{MgCl}_2) : C_k(\text{AlCl}_3) = 6 \cdot 10^{-2} : 1,44 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-4} = 1 : 0,024 : 0,0017.$$

Из полученных расчетов следует, что условие коагуляции разноименно заряженными ионами удовлетворительно выполняется.

### Вопросы для самоподготовки

1. Дать определение что такое дисперсная фаза, дисперсионная среда.
2. Назвать основные признаки и свойства, по которым проводят классификацию дисперсных систем.
3. В чем отличие лиофильных и лиофобных дисперсных систем?
4. Назвать основные методы получения дисперсных систем.
5. Что такое пептизация? Виды пептизации.
6. Что такое химическая и физическая конденсация?
7. Каково строение мицелл?
9. Что такое коагуляция, порог коагуляции?
10. Какие существуют виды устойчивости дисперсных систем?
11. Охарактеризовать основные закономерности коагуляции электролитами. Привести примеры.
12. Дать определение концентрационной и нейтрализационной коагуляции, чем они отличаются?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- классификацию дисперсных систем по различным признакам – размеру частиц, агрегатному состоянию и межфазному взаимодействию дисперсной фазы и дис-

персионной среды, по кинетическим свойствам дисперсной фазы;

- методы получения дисперсных систем;
- устойчивость дисперсных систем;
- коагуляцию дисперсных систем под действием электролитов, правило Шульце-Гарди.

**Уметь:**

- определять основные отличия дисперсных систем от истинных растворов;
- различать тип дисперсной системы и название ее в зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- описывать строение мицелл с помощью формул;
- экспериментально получать дисперсные системы различными способами;
- определять порог коагуляции электролитами опытным путем.

### Задания

1. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими положительный электрический заряд?

2. При достаточно медленном введении вещества  $\text{NaCl}$  в разбавленный раствор  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  образуется гидрозоль  $\text{NaNH}_2\text{SbO}_4$ . Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Какое из веществ  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  является наиболее экономичным коагулянтом этого золя? Какие еще имеются возможности для осаждения золя.

3. Гидроксид железа  $\text{Al}(\text{OH})_3$  стабилизирован хлоридом алюминия  $\text{AlCl}_3$  и диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  стабилизирован кремниевой кислотой  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Для какого из указанных золь лучший коагулятор раствор  $\text{FeCl}_3$ ?,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

4. Какое количество раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  концентрацией  $0,01 \text{ кмоль/м}^3$  требуется для коагуляции  $10^{-3} \text{ м}^3$  золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ .  $\gamma = 96 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3$ .

5. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{CdJ}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательный электрический заряд?

6. При достаточно медленном введении вещества  $\text{NaCl}$  в разбавленный раствор  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  образуется гидрозоль  $\text{HgCl}_2$ . Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Какое из веществ  $\text{NaF}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  является наиболее экономичным коагулянтом этого золя? Какие еще имеются возможности для осаждения золя.

7. Для коагуляции  $10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  золя иодида серебра требуется  $0,45 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$  раствора нитрата бария. Концентрация электролита равна  $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ . Найти порог коагуляции.

8. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими положительный электрический заряд?

9. При достаточно медленном введении вещества  $\text{MgCl}_2$  в разбавленный раствор  $\text{NaOH}$  образуется гидрозоль  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Какое из веществ  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  является наиболее экономичным коагулянтом этого золя? Какие еще имеются возможности для осаждения золя?

10. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательный электрический заряд?

### 13. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### Учебная программа раздела

*Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств веществ в зависимости от степени окисления элемента, от положения в таблице Д.И. Менделеева.*

#### Краткие теоретические сведения

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Окисление-восстановление – важнейший природный процесс и принадлежит к числу наиболее распространенных химических реакций.

Химические связи между атомами различных элементов несимметричны, поэтому происходит перераспределение электронной плот-

ности и электроны смещаются от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. *Окисленность – это неравномерное распределение электронов между атомами, а степень окисления – это число электронов, смещенных от одного атома к другому.*

Для определения степени окисления атома в химическом соединении используют следующие правила:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю, например,  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ .

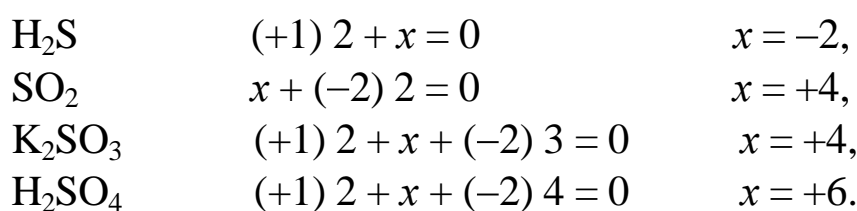
2. В ионных соединениях степень окисления равна заряду иона. Например, для ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  их степень окисления равна соответственно +1, +2 и –2.

3. Сумма степеней окисления всех атомов в ионе равна заряду иона.

4. Некоторые элементы почти во всех своих соединениях имеют одну и ту же степень окисления: водород +1 (кроме гидридов металлов  $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$ ); фтор –1; кислород –2 (за исключением пероксидов, гипероксидов, фторидов); хлор –1 (за исключением соединений с кислородом и фтором); металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления, причем щелочные всегда +1, щелочноземельные +2, алюминий +3.

5. Сумма степеней окисления всех атомов или ионов в молекуле равна нулю, так как молекула электронейтральна.

Определим, в качестве примера, степень окисления серы в соединениях:



*Вещества, атомы или ионы которых принимают электроны, называются окислителями.* К ним относятся некоторые элементы пятой, шестой и седьмой групп главных подгрупп периодической системы элементов (галогены, кислород, фтор). Атомам этих элементов на внешнем электронном уровне не хватает одного, двух или трех электронов до устойчивой восьмиэлектронной структуры.

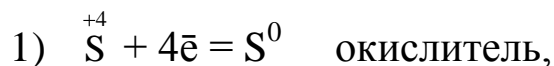
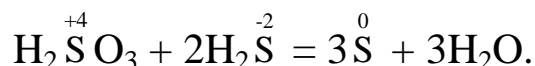
К окислителям относятся также азотная кислота и ее соли, концентрированная серная кислота, хлорная и бромная вода, кислородные кислоты хлора и брома и их соли, бихромат и хромат калия и другие

вещества. Они содержат в своем составе атомы, находящиеся в высшей степени окисления, и поэтому способны только понижать свою степень окисления за счет присоединения электронов.

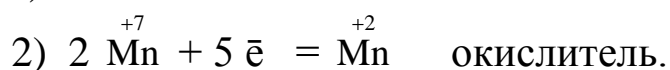
*Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, являются восстановителями.* К ним относятся элементы, расположенные в главных подгруппах первой и второй групп периодической системы (калий, натрий, барий, кальций и др.).

Восстановителями являются также водород, сероводород, аммиак, йодистоводородная кислота и ее соли, соли двухвалентного олова и другие вещества, содержащие в своем составе атомы, находящиеся в низшей степени окисления и, следовательно, способные только повышать свою степень окисления за счет отдачи электронов.

Вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в промежуточной степени окисления и, следовательно, способные как повышать, так и понижать свою степень окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от другого компонента реакции. Например, при взаимодействии сернистой  $\text{H}_2\text{SO}_3$  кислоты с сероводородом первая выступает в роли окислителя:

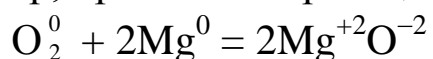


В реакции с перманганатом калия сернистая кислота является восстановителем:

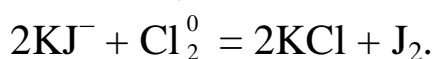


*Типы окислительно-восстановительных реакций.* Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы:

1. Реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления представляют собой реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами. Сюда относятся, например, простейшие реакции соединения и замещения:



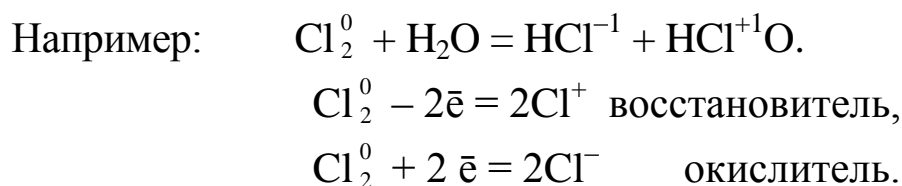
окислитель    восстановитель



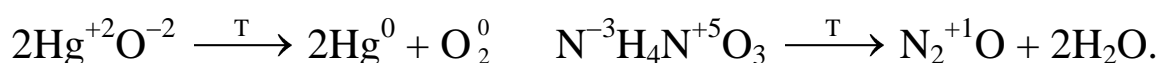
восстановитель    окислитель



2. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) представляют собой реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы элементов с промежуточной степенью окисления одного и того же вещества.



3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в которых степень окисления разных атомов изменяется внутри одной и той же молекулы. Чаще всего это происходит из-за термического разложения вещества. Например:



*Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.* Окислительно-восстановительные реакции протекают по сложному и не во всех случаях детально изученному механизму. Часто уравнения отражают не реальное их течение, а конечный результат. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций дает возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает и на условия проведения реакции.

*При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, помимо общего положения равенства атомов, вступивших в реакцию и получившихся в продуктах, необходимо учитывать и то, что число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем.* При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

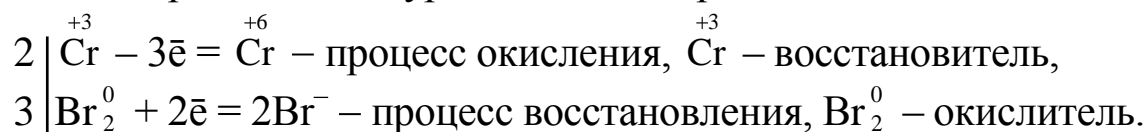
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций выполняют следующие действия:

1. Записывают уравнение реакции:



2. Определяют, какие атомы веществ, участвующих в реакции, изменяют свою степень окисления (в данной реакции это  $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$  и  $\text{Br}^0 \rightarrow \text{Br}^-$ ).

3. Записывают отдельно процессы окисления и восстановления. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов в виде уравнений электронного баланса:



4. Определяют коэффициенты в уравнениях электронного баланса перед окислителем и восстановителем, исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В нашем примере это коэффициент 2 для процесса окисления и 3 для процесса восстановления.

5. Коэффициенты перед другими молекулами уравнения реакции определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом уравнивают число атомов водорода и, наконец, подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой части уравнения реакции. Если правильно составлено уравнение и коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода слева и справа от знака равенства одинаково:

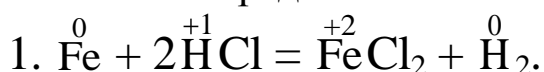


### Примеры решения задач

Пример 1. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель.

1.  $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ .
2.  $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ .
3.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KNO}_3$ .
4.  $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$ .

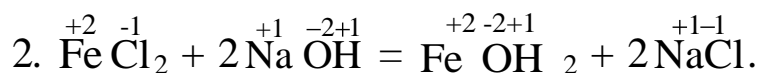
Решение. Определим степени окисления атомов.



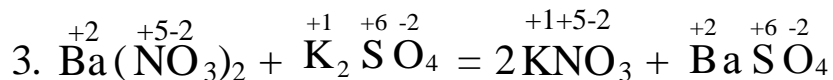
Железо и водород меняют степени окисления. Следовательно, данная реакция относится к окислительно-восстановительным:



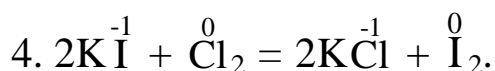
$2\overset{+1}{\text{H}} + 2\bar{e} = \overset{0}{\text{H}}_2 - \text{процесс восстановления, ион водорода} - \text{окислитель.}$



Степени окисления атомов в веществах не изменяются, поэтому реакция не является окислительно-восстановительной.



Эта реакция также не относится к окислительно-восстановительным, степени окисления атомов постоянны.

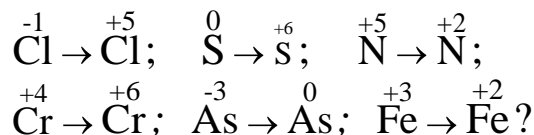


Хлор и йод меняют степени окисления, это – окислительно-восстановительная реакция:

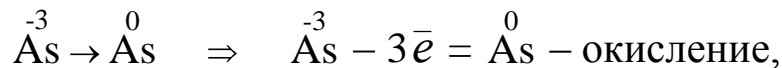
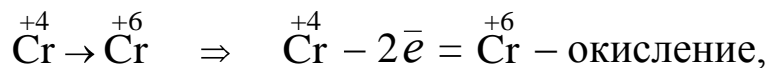
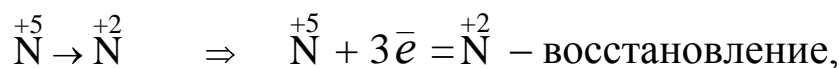
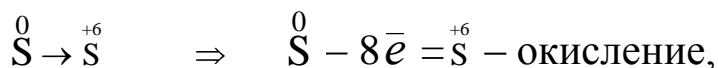
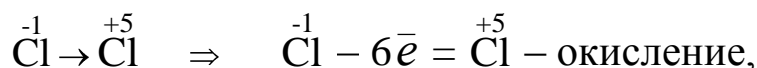


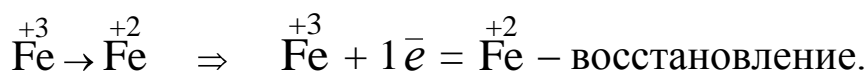
$\overset{0}{\text{Cl}}_2 + 2 \bar{e} = 2 \overset{-1}{\text{Cl}} - \text{процесс восстановления, молекула хлора – окислитель.}$

Пример 2. Какой процесс окисления или восстановления происходит при следующих превращениях:

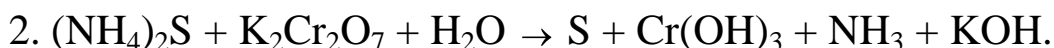


Решение. Повышение степени окисления происходит в результате отдачи электронов (окисления), понижение – за счет присоединения электронов (восстановления):





Пример 3. Реакция выражается схемами:



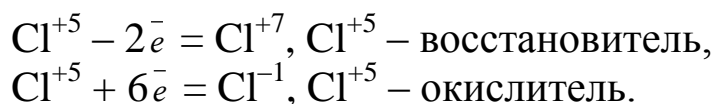
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

Решение. Для подбора коэффициентов уравнения воспользуемся методом электронного баланса.

1. Записываем уравнение реакции и находим атомы, меняющие степень окисления:



2. Составляем электронные уравнения и находим окислитель и восстановитель:



В этом уравнении  $\text{Cl}^{+5}(\text{KClO}_3)$  является одновременно и окислителем, и восстановителем. Такая окислительно-восстановительная реакция называется реакцией диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления).

3. Находим коэффициенты для окислителя, восстановителя и продуктов их превращения. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Для этого находим наименьшее общее кратное и множители:

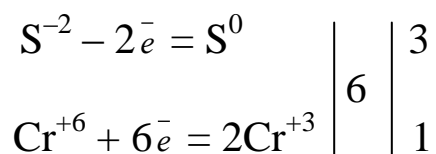
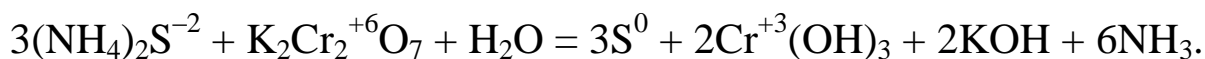
$$\text{Cl}^{+5} - 2\bar{e} = \text{Cl}^{+7} \quad \left| \begin{array}{l} 3 \\ 6 \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\text{Cl}^{+5} + 6\bar{e} = \text{Cl}^{-1} \quad \left| \begin{array}{l} 1 \\ 6 \end{array} \right. \quad (2)$$

Ставим эти множители в уравнение (1). Перед  $\text{KClO}_3 (\text{Cl}^{+5})$  ставится суммарный множитель  $(3 + 1 = 4)$ . Коэффициенты у формул остальных веществ подбираются как обычно, путем сопоставления числа атомов в правой и левой частях уравнения:

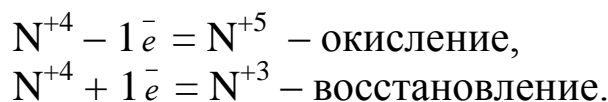


По той же методике расставим коэффициенты во втором уравнении:

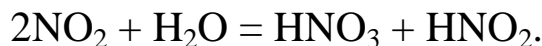


Пример 4. Диоксид азота при растворении в воде образует смесь двух кислот. Напишите уравнение реакции.

Решение. Исходными веществами являются вода и диоксид азота  $\text{NO}_2$ . Кислород и водород имеют в молекуле воды степени окисления (-2) и (+1), характерные и устойчивые для них. Следовательно, реакция происходит только за счет изменения степени окисления азота. В молекуле  $\text{NO}_2$  азот находится в промежуточной степени окисления (+4), он может и отдавать, и принимать электроны по схеме:



Поэтому при растворении  $\text{NO}_2$  в воде образуются азотная ( $\text{N}^{+5}$ ) и азотистая ( $\text{N}^{+3}$ ) кислоты:



### Вопросы для самоподготовки

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными и чем они отличаются от других химических реакций?

2. Что называется степенью окисления, процессами окисления и восстановления, окислителем, восстановителем? Привести примеры.

3. Какие вещества могут быть только окислителями, только восстановителями, выполнять функцию окислителя и восстановителя? Почему? Привести примеры.

4. Почему все металлы проявляют только восстановительные свойства, а многие неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями?

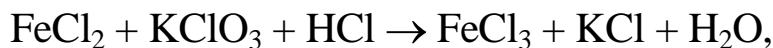
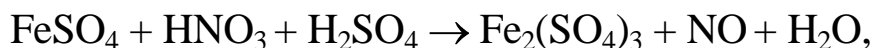
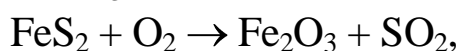
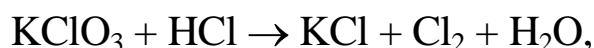
5. Указать, какие из приведенных ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями, а какие обладают

окислительно-восстановительной двойственностью:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\overset{+4}{\text{S}}$ ,  $\overset{+2}{\text{C}}$ ,  $\overset{0}{\text{Zn}^{2+}}$ ,  $\overset{0}{\text{F}_2}$ ,  $\overset{+3}{\text{N}}$ ,  $\overset{+7}{\text{Mn}}$ ,  $\overset{+3}{\text{Cl}^-}$ ,  $\overset{+3}{\text{Sb}}$ .

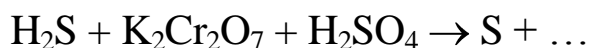
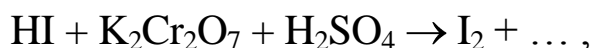
6. Указать, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие восстановление:  $\overset{0}{S} \rightarrow \overset{+6}{S}$ ;  $\overset{0}{Br_2} \rightarrow 2Br^-$ ;  $2H^+ \rightarrow \overset{0}{H_2}$ ;  $Cl^- \rightarrow \overset{+5}{Cl}$ ;  $\overset{+7}{Mn} \rightarrow Mn^{2+}$ .

7. Определить степень окисления серы и марганца в следующих соединениях:  $MnO_2$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $Mn(OH)_3$ ,  $MnO$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2S$ ,  $S$ ,  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_3$ .

8. Указать окислитель и восстановитель, уравнивать коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, используя метод электронного баланса:



9. Дописать уравнения окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что  $Cr^{6+}$  в кислой среде восстанавливается до  $Cr^{3+}$ :



10. Можно ли восстановить сульфат железа(III) в сульфат железа(II): а) раствором  $H_2SO_3$ , б) железными опилками?

11. При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой образуются нитраты цинка и аммония. Написать уравнение реакции, составить уравнения электронного баланса.

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- признаки окислительно-восстановительных реакций;
- виды окислительно-восстановительных реакций;
- степень окисления, вещества окислители, восстановители и вещества, обладающие одновременно и окислительными и восстановительными свойствами.

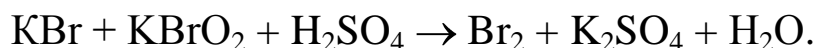
**Уметь**:

- определять степень окисления элементов;

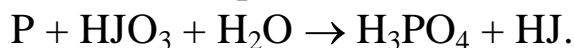
- отличать окислительно-восстановительную реакцию от реакции ионного обмена;
- определять ионы и атомы, обладающие окислительными свойствами, восстановительными и с двойственной природой;
- уравнивать окислительно-восстановительные реакции по методу электронного баланса и электронно-ионному методу;
- определять в реакции окислитель и восстановитель.

### Задания

1. Исходя из степени окисления хлора в соединениях  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

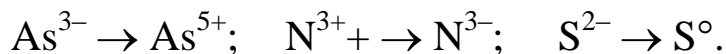


2. Реакции выражаются схемами

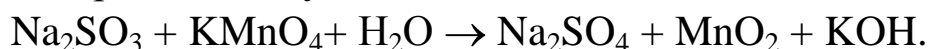


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

3. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях:

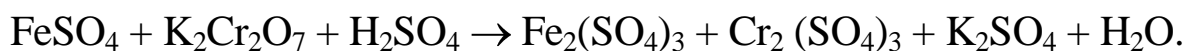


На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

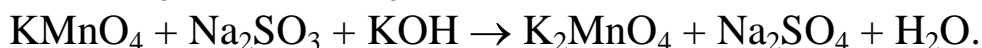
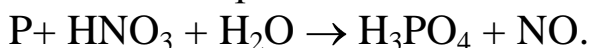


4. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициента в уравнении реакции, идущей по схеме



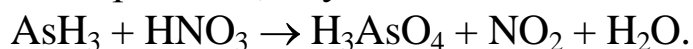


5. Реакции выражаются схемами

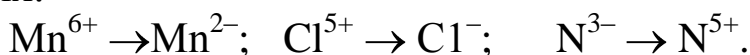


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

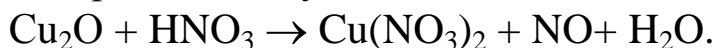
6. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а)  $\text{PH}_3$  и  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; в)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



7. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

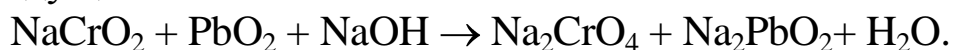


8. Реакции выражаются схемами



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

9. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KJ}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



10. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а)  $\text{NH}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ ; б)  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HI}$ ; в)  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$ ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:





## 13. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### Учебная программа раздела

*Возникновение двойного электрического слоя на границе металл- вода, металл- раствор. Электродные потенциалы. Стандартный водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Уравнение Нернста.*

*Теория гальванических элементов. Медно-цинковый элемент Даниэля-Якоби. ЭДС гальванического элемента. Явления поляризации и деполяризации. Концентрационный гальванический элемент.*

*Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ). Принцип действия свинцового кислотного аккумулятора. Принцип действия щелочного железно-никелевого аккумулятора.*

*Принцип действия железно-марганцевого гальванического элемента (Элемент Лекланше). Топливные элементы. Принцип действия кислородно-водородного топливного элемента.*

### Краткие теоретические сведения

Электрохимия – область химии, изучающая процессы, которые сопровождаются либо возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током. *Процессы превращения химической энергии (реакции окисления-восстановления) в электрическую энергию и обратно, называются электрохимическими процессами.*

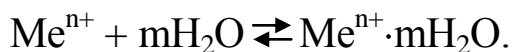
Электрохимические процессы представляют собой очень большую область явлений, из которых наиболее важным является получение электрической энергии за счет химических реакций в устройствах, называемых *химическими источниками тока или гальваническими элементами*; и протекание *процессов электролиза* при прохождении электрического тока через растворы электролитов (превращение химической энергии в электрическую).

*Электродные потенциалы металлов.* Металлы являются кристаллами, в которых существует подвижное равновесие между атомами и ионами металлов и обобществленными валентными электронами, осуществляющими металлическую связь.

Представим, что пластинка металла (Me) опущена в воду или раствор электролита. При этом ионы  $Me^{n+}$  поверхностного слоя металла под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в раствор, т.е. металл начинает растворяться:



При этом поверхностный слой жидкости у металлической пластины заряжается положительно, за счет перешедших в раствор ионов металла, а сама пластина – отрицательно, поскольку в ней появляется избыток электронов. В растворе катионы металла образуют с молекулами воды гидратированные ионы:



С течением времени по мере перехода ионов металла в водную среду и их накопления, дальнейшее растворение металла начинает замедляться и устанавливается подвижное равновесие:



В результате электростатического притяжения между катионами металла в растворе и избыточными электронами в поверхностном слое металла образуется двойной электрический слой, что приводит к возникновению на границе соприкосновения металла и электролита разности потенциалов, или скачка потенциала.

*Разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл – раствор, называют электродным потенциалом металла (E).*

Металл, погруженный в раствор электролита, становится *электродом*, так как на нем возникает разность потенциалов.

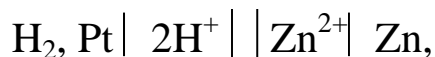
*Ряд напряжений металлов.* Благородные металлы золото, платина и другие из-за высокой энергии ионизации не могут создать разность потенциалов за счет перехода положительных ионов  $Me^{n+}$  в раствор. В возникновении скачка потенциала на границе металл–раствор в данном случае важную роль играет избирательная адсорбция металлом молекул, атомов или ионов среды. Например, платина энергично поглощает водород и это используется при изготовлении стандартного водородного электрода.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода платиной. Адсорбированный водород, взаимодей-

ствуя с молекулами электролита, переходит в раствор в виде ионов, оставляя платине свои электроны:  $2\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$ . При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает разность потенциала на так называемом водородном электроде.

Абсолютное значение потенциала стандартного водородного электрода неизвестно, но условно его принимают равным нулю. Схематически водородный электрод обозначают  $2\text{H}^+, \text{H}_2, \text{Pt}$ .

Величины электродных потенциалов металлов можно определить только опытным путем. Для этого составляют гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый металл, а вторым – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала цинка имеет вид



для измерения потенциала меди



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности потенциалов электродов. Так как потенциал стандартного водородного электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС этого элемента будет равна электродному потенциалу измеряемого металла.

Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Если металл опустить в раствор его соли, содержащий 1 моль-ионов металла в 1 литре при  $T = 298 \text{ K}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$ , то электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода, называется *нормальным, или стандартным, электродным потенциалом*. Обозначается электродный потенциал металла:  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , а стандартный –  $E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ , измеряется в вольтах.

Связь между стандартными электродными потенциалами и изменением энергии Гиббса электродной реакции выражается уравнением:

$$-\Delta G^0 = nE^0F,$$

где  $\Delta G^0$  – изменение энергии Гиббса электродной реакции;  $n$  – число валентных электронов металла;  $F$  – число Фарадея;  $E^0$  – стандартный электродный потенциал металла.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов, или ряд стандартных электродных потенциалов.

В таблице электродные потенциалы расположены в порядке возрастания их величин, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности металлов. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, будет идти процесс окисления, а на другом – процесс восстановления.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}} ;$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  – электродный потенциал металла, В;  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  – стандартный электродный потенциал металла, В;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль;  $T$  – температура, К;  $n$  – заряд катиона металла;  $F$  – число Фарадея, равное 96494 или  $\approx 96500$  Кл;  $C_{\text{Me}^{n+}}$  – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

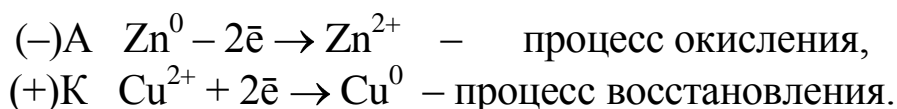
Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя в уравнение значения соответствующих постоянных величин, получаем уравнение Нернста, по которому можно вычислить электродный потенциал любого металла:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}} .$$

*Гальванические элементы.* Гальванические элементы – приборы, в которых происходит превращение энергии химической (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка.

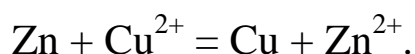
Стандартный электродный потенциал цинкового электрода имеет значение  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ , а медного электрода –  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ , следовательно цинк более активен, чем медь. Таким образом, возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде, который становится анодом (–)А, и выделения меди на медном электроде, который становится катодом (+)К.



Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами.

Процессы восстановления получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

Суммируя электродные процессы, получаем уравнение реакции.



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе происходит движение электронов во внешней цепи от анода (Zn) к катоду (Cu), т. е. возникает электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*.

Схема гальванического элемента Даниэля-Якоби записывается в виде.



Необходимое условие работы гальванического элемента – *разность потенциалов* его электродов, она называется электродвижущей силой (ЭДС), измеряется в вольтах. Электродвижущая сила гальванического элемента может быть вычислена по разности между электродными потенциалами катода и анода

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}.$$

Так, стандартная ЭДС<sup>0</sup> медно-цинкового элемента равна разности между стандартными электродными потенциалами меди (катода) и цинка (анода):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

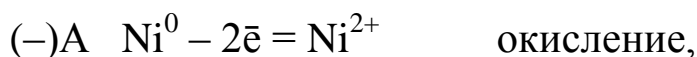
Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор электролита разной концентрации и электроды из одного и того же металла. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух никелевых электродов, погруженных в растворы сульфата никеля  $\text{NiSO}_4$  разной концентрации:



где  $C_A$  и  $C_K$  – концентрации электролита (в данном случае растворы  $\text{NiSO}_4$ ) у анода и у катода данного гальванического элемента, причем  $C_A < C_B$ .

Если в обычном гальваническом элементе анодом (–) является более активный металл, то в концентрационном – тот электрод, который погружен в раствор с меньшей концентрацией ( $C_A$ ) электролита.

Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента:



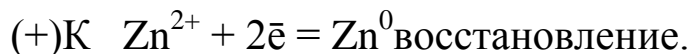
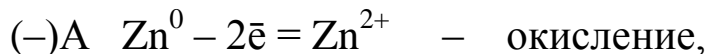
ЭДС концентрационного гальванического элемента (ЭДС концентрационного г. э.) можно вычислить, используя уравнение Нернста:

$$\text{ЭДС конц. г.э.} = 0,059 \lg \frac{C_A}{C_B}.$$

Другой пример концентрационного гальванического элемента, составленного из двух цинковых электродов, погруженных в 0,001М и в 0,1М растворы хлорида цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ):



Уравнения процессов, протекающих на электродах, при работе этого гальванического элемента:



$$\text{ЭДС конц. г.э.} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,059 \text{ В.}$$

Концентрационный гальванический элемент будет работать (давать электрическую энергию) до тех пор, пока концентрация электролитов у анода и катода не станет одинаковой.

### Примеры решения задач

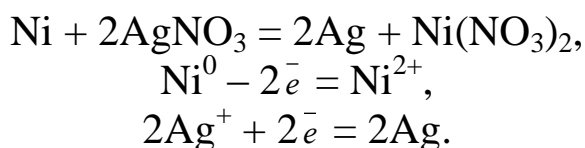
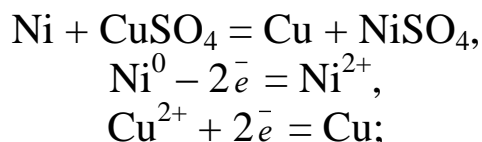
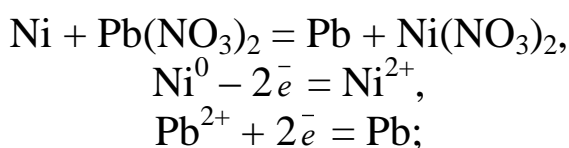
Пример 1. Увеличивается, уменьшается или остается без изменения масса никелевой пластинки, опущенной в растворы  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\text{ZnSO}_4$ ;  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{FeSO}_4$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{CuSO}_4$ ?

Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

Решение. Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо знать значение стандартного электродного потенциала металла.

Стандартным (нормальным) электродным потенциалом металла называется скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз металл–раствор его соли с активной концентрацией ионов 1 г-ион/л. Измеряется он по отношению к нормальному водородному электроду, величина потенциала которого условно принята равной нулю. Если расположить металлы в ряд по мере возрастания значений потенциалов, получится ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов). Каждый металл вытесняет из растворов солей все металлы, стоящие за ним в ряду напряжений, т. е. менее активные.

Итак, никель ( $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}$ ) будет вытеснять из растворов солей ионы свинца  $\text{Pb}^{2+}$  ( $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$ ), меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ ) и серебра  $\text{Ag}^+$  ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$ ). Запишем уравнения реакций:



Никелевая пластинка при этом частично растворяется, а восстановленный металл оседает на ее поверхности. Так как атомная масса

никеля (58,7) меньше, чем атомные массы свинца (207,2), меди (63,5) и серебра (107,8), то масса никелевой пластинки увеличится.

В растворах солей железа, цинка и алюминия масса никелевой пластинки не изменится, так как никель не может вытеснить эти металлы из растворов их солей и реакция не пойдет.

Пример 2. Вычислите величину электродного потенциала кобальта в 0,001 М растворе его соли.

Решение. Значение электродного потенциала металла зависит от многих факторов – природы металла, температуры, концентрации соли и т. д. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}],$$

где  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  – электродный потенциал металла;  $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  – стандартный электродный потенциал металла;  $n$  – заряд иона металла в соли;  $[\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$  – активная концентрация ионов металла в растворе.

Рассчитаем значение электродного потенциала кобальта в 0,001 М растворе его соли. Величину стандартного электродного потенциала кобальта выписываем из ряда напряжений:

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Co}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}],$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} \lg 0,001, \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} (-3),$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 - 0,088, \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,358 \text{ В.}$$

Пример 3. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий будет анодом, в другом – катодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на электродах, и посчитайте электродвижущую силу (ЭДС) элементов.

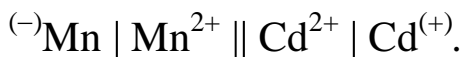
Решение. Устройства, используемые для преобразования энергии химической реакции в электрическую, называются гальваническими элементами. Элемент работает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции. Электрод, на котором идет восстановление, называется катодом, а окисление протекает на аноде. Если анод и катод изготовлены из разных металлов, то на электроде из более активного металла (с меньшим значением электродного потенциала) идет процесс окисления и он играет роль анода. Менее активный металл будет катодом и на нем протекает процесс восстановления.



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности значений электродных потенциалов катода и анода:  $\mathcal{E} = E_K - E_A$ .

Чтобы в гальваническом элементе кадмий был катодом ( $E_{Cd}^0 = -0,40$  В), в качестве анода нужно подобрать электрод из более активного металла, например, марганца ( $E_{Mn}^0 = -1,18$  В).

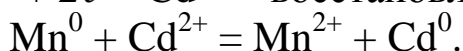
Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций, протекающих на электродах:

на аноде (-)  $Mn^0 - 2e^- = Mn^{2+}$  – окисление,

на катоде (+)  $Cd^{2+} + 2e^- = Cd^0$  – восстановление,

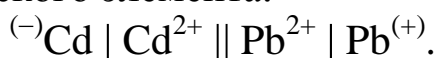


Рассчитаем ЭДС элемента по формуле

$$\mathcal{E} = E_K - E_A = E_{Cd} - E_{Mn} = -0,40 - (-1,18) = 0,78 \text{ В.}$$

Если в пару с кадмием в качестве другого электрода взять менее активный металл, например, свинец ( $E_{Pb}^0 = -0,13$  В), то кадмий будет играть роль анода.

Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций, протекающих на электродах:

на аноде (-)  $Cd^0 - 2e^- = Cd^{2+}$  – окисление,

на катоде (+)  $Pb^{2+} + 2e^- = Pb^0$  – восстановление.

Рассчитаем ЭДС элемента по формуле

$$\mathcal{E} = E_K - E_A = E_{Pb} - E_{Cd} = -0,13 - (-0,40) = 0,27 \text{ В.}$$

Пример 4. Рассчитать ЭДС концентрационного гальванического элемента, в котором один медный электрод находится в 0,0001 М растворе соли меди, другой такой же электрод в 0,01 М растворе соли.

Решение. Если медные электроды опущены в раствор сульфата меди разной концентрации, то, поскольку значение электродного потенциала металла зависит от концентрации раствора соли, возникает разность потенциалов и появляется электродвижущая сила. Такой гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации соли и называется концентрационным.

Чтобы рассчитать ЭДС элемента, найдем значения электродных потенциалов меди в растворах разной концентрации:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cu}^{2+} \cdot \text{mH}_2\text{O}],$$

$$E_{\text{Cu}}^1 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = 0,34 - 0,118 = 0,222 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cu}}^2 = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В},$$

$$E_{\text{Cu}}^1 < E_{\text{Cu}}^2.$$

Медный электрод в 0,0001 М растворе соли будет анодом и на нем идет процесс окисления, а в 0,01 М растворе – катодом, на нем идет процесс восстановления:

на аноде (-)  $\text{Cu}^0 - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$  – окисление,

на катоде (+)  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$  – восстановление.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E_{\text{Cu}}^2 - E_{\text{Cu}}^1 = 0,281 - 0,222 = 0,059 \text{ В}.$$

### Вопросы для самоподготовки

1. Что называется электродным потенциалом? Как он образуется?
2. От каких факторов зависит электродный потенциал?
3. Что называется стандартным электродным потенциалом?
4. Как измеряют электродные потенциалы? Стандартный водородный электрод, его устройство и потенциал.
5. Написать уравнения электродных реакций, указать катод, анод и вычислить ЭДС следующих гальванических элементов:

а) Ni / 0,1М Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // 0,01М AgNO<sub>3</sub> / Ag ;

б) Pb / 0,1М Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // 0,0001М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>, Pt ;

в) Mg / 1н. MgSO<sub>4</sub> // 1н. FeSO<sub>4</sub> / Fe.

Ответ: а) 0,96 В, б) 0,056 В, в) 1,94 В.

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- механизм возникновения двойного электрического слоя (электродного потенциала металла);
- стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов;
- уравнение Нернста;

- устройство и принцип действия гальванических элементов, их ЭДС;
- концентрационные гальванические элементы, их ЭДС;
- назначение гальванических элементов.

**Уметь:**

- вычислять электродный потенциал любого металла при условиях, отличающихся от стандартных;
- составлять гальванический элемент, который бы имел наибольшее или, если необходимо, наименьшее значение электродвижущей силы (ЭДС);
- вычислять ЭДС концентрационного гальванического элемента;
- составлять уравнения токообразующих реакций в гальванических элементах;
- определять факторы, лимитирующие продолжительность работы гальванических элементов.

### Задания

1. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

2. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами а)  $\text{CuSO}_4$ ; б)  $\text{MgSO}_4$  в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

3. При какой концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала. *Ответ:* 0,30 моль/дм<sup>3</sup>.

4. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал – 1,23 В. Вычислите концентрацию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в моль/дм<sup>3</sup>.

*Ответ:*  $1,89 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

5. Потенциал серебряного электрода в растворе  $\text{AgNO}_3$  составил 95% от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в моль/л. *Ответ:* 0,20 моль/дм<sup>3</sup>.

6. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для

каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде, на аноде и рассчитайте ЭДС.

7. При какой концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в моль/дм<sup>3</sup> значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного элемента? *Ответ:*  $1,89 \cdot 10^{-12}$  моль/дм<sup>3</sup>.

8. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных первый в 0,01 н, а второй – в 0,1н. растворы  $\text{AgNO}_3$ . *Ответ:* 0,058 В.

9. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод – в 0,01 М растворе сульфата никеля. *Ответ:* 0,029 В.

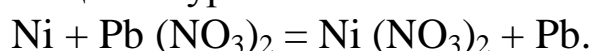
10. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? *Ответ:* 2,244 В.

11. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде, на катоде и посчитайте стандартное значение ЭДС.

12. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (в моль/дм<sup>3</sup>), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если  $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$  моль/дм<sup>3</sup>?

*Ответ:*  $7,3 \cdot 10^{-15}$  моль/дм<sup>3</sup>.

13. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,0001$  моль/дм<sup>3</sup>.

*Ответ: 0,066 В.*

14. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

15. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо было бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде, на аноде и рассчитайте ЭДС.

## 14. ЭЛЕКТРОЛИЗ

### Учебная программа раздела

*Сущность электролиза. Катодные и анодные процессы при электролизе водных растворов электролитов. Электролиз расплавов. Законы Фарадея. Выход по току.*

### Краткие теоретические сведения

*Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах при прохождении через раствор или расплав электролита постоянного электрического тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.*

Электрод, на котором происходит реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), – к положительному полюсу.

В 1883 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством электричества, прошедшего через раствор электролита и количеством вещества, выделившегося на электроде.

*1-й закон Фарадея. Количество вещества, образующегося в результате катодной или анодной реакции при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества прошедшего через электролит.*

*2-й закон Фарадея. Массы образовавшихся на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы эквивалентов.*

При получении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484 или, округленно, 96500 Кл электричества. Эта величина называется постоянной Фарадея (F). Из законов Фарадея вытекает уравнение

$$m = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot Q}{F} = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{96500},$$

где  $m$  – масса выделившегося на электроде вещества, г;  $M_{\text{ЭКВ}}$  – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;  $Q$  – количество кулонов (Кл) электричества, прошедшего через электролит ( $Q = I \cdot \tau$ , где  $I$  – сила тока в амперах,  $\tau$  – продолжительность электролиза, с).

Отношение  $M_{\text{ЭКВ}}/96500 = E$  называется электрохимическим эквивалентом вещества. Он характеризует массу вещества, выделившегося на электроде при прохождении через электролит 1 Кл электричества.

Часто в растворах электролитов присутствуют несколько видов катионов и анионов и недиссоциированных молекул, поэтому возможно протекание нескольких электродных реакций из-за конкуренции ионов, устремляющихся к электродам.

*Катодные процессы.* На катоде при электролизе растворов соединений протекают восстановительные процессы в зависимости от активности металлов.

Все металлы в ряду напряжений можно разделить на три части:

- активные металлы (от Li до Al включительно);
- металлы средней активности (после Al и до водорода);
- малоактивные металлы (после водорода).

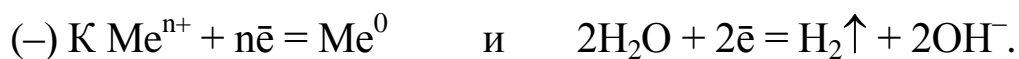
Существуют следующие закономерности протекания восстановительных процессов на катоде:

1. *Катионы активных металлов* из водных растворов на катоде *не восстанавливаются*, вместо них выделяется водород из воды по уравнению:

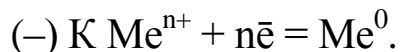


Эти металлы могут быть получены электролизом из расплавленных солей, в которых конкурирующие ионы водорода  $\text{H}^+$  отсутствуют.

2. *Катионы металлов средней активности*, находящиеся в ряду напряжений после Al и до H, при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды, т. е. выделяется и металл и водород из воды:



3. *Катионы малоактивных металлов*, потенциал которых положительнее, чем потенциал водородного электрода, при электролизе сами восстанавливаются на катоде:

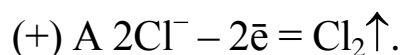


Если в растворе присутствуют катионы разных металлов, то на катоде вначале восстанавливается самый малоактивный металл, затем более активный и т. д.

*Анодные процессы.* На аноде протекают реакции окисления. Различают нерастворимые и растворимые аноды.

*Нерастворимые аноды* изготавливают из графита, золота и платиновых металлов. При электролизе нерастворимые аноды сами не растворяются, на них происходит окисление ионов кислотных остатков, которые можно разделить на два вида:

1) бескислородные кислотные остатки ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $S^{2-} \dots$ ), они сами окисляются на аноде:

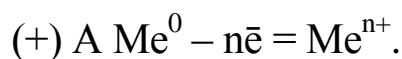


Если в растворе имеется смесь анионов, то их окисление на аноде идет в последовательности: вначале  $I^-$ , затем  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-} \dots$

2) кислородсодержащие кислотные остатки ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-} \dots$ ), на аноде они не окисляются, а выделяется кислород из молекул воды:



*Растворимые аноды* изготавливаются из меди, серебра, цинка, никеля и других металлов. При электролизе с растворимым анодом идет процесс растворения металла анода по уравнению.



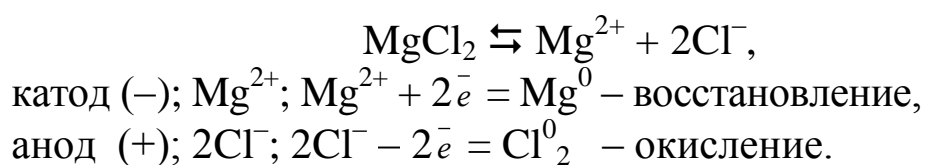
Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например, никель и железо в щелочном растворе, свинец в серной кислоте. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев происходит в результате пассивирования их поверхности.

## Примеры решения задач

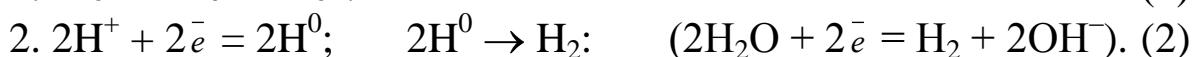
Пример 1. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора и расплава хлорида магния.

Решение. Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. Процесс электролиза показывают наглядно в виде схемы, которая учитывает диссоциацию электролита, окисление на аноде, восстановление на катоде и образующиеся продукты.

Напишем схему электролиза расплава хлорида магния:



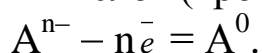
При электролизе водных растворов солей нужно учитывать и электролиз молекул воды. Так, на катоде можно ожидать восстановление не только катионов металла, но и ионов водорода по схеме:



Из этих конкурирующих процессов протекает тот, который выгоднее энергетически и для которого больше алгебраическое значение потенциала. Величина потенциала процесса восстановления ионов водорода в нейтральном растворе равна (- 0,41 В). По ряду напряжений металлы, стоящие за водородом, восстанавливаются легче, чем водород. Если значение потенциала металла намного меньше (- 0,41 В), на катоде восстанавливается водород. Это – металлы, стоящие в ряду напряжений от начала до алюминия включительно. Они из водных растворов не восстанавливаются. Если потенциал металла близок к (- 0,41 В), то возможно одновременное протекание (1) и (2) процессов (по ряду напряжений – это металлы от алюминия до водорода).

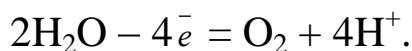
На аноде, если имеется несколько конкурирующих процессов, окисление протекает в последовательности:

Анионы бескислородных кислот (кроме F), например,

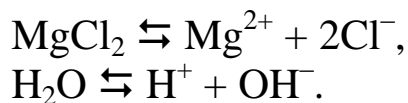


Электрохимическое окисление воды по схеме





Напишем схему электролиза раствора хлорида магния:



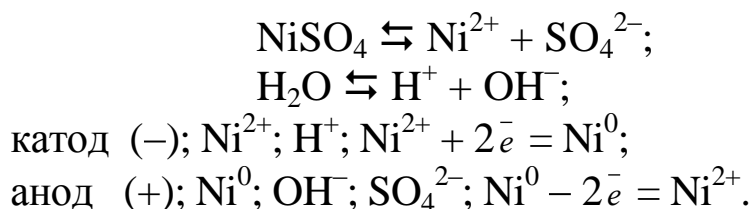
катод (-);  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{H}^+$ ;  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$  – восстановление,  
анод (+);  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = 2\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2$  – окисление,  
в растворе –  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Пример 2. Составьте электродные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора сульфата никеля в случае никелевого анода.

Решение. Материалом для анода могут служить как металлы, так и любые токопроводящие материалы, например, графит или уголь.

При электролизе сульфата никеля с никелевым анодом он будет активным (растворимым). Металл анода окисляется, в отличие от угольного электрода, который является инертным и служит только как проводник электронов. Процесс с растворимым анодом нашел широкое применение в технике.

Напишем схему электролиза сульфата никеля с никелевым анодом:



Пример 3. В одном сосуде имеется раствор, содержащий ионы меди, в другом – раствор, содержащий ионы висмута. Через оба раствора пропущено одинаковое количество электричества. Сколько выделилось висмута, если масса выделившейся меди равна двум граммам?

Решение. По второму закону электролиза Фарадея: “Массы выделившихся на электродах веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов”:

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{экв}}(\text{Cu})}{M_{\text{экв}}(\text{Bi})}.$$

Молярная масса эквивалента металла равна частному от деления атомной массы металла на его валентность:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu}) = \frac{A_{\text{Cu}}}{n} = \frac{63,5}{2} = 31,8 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi}) = \frac{A_{\text{Bi}}}{n} = \frac{209}{3} = 69,6 \text{ г/моль.}$$

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})} \Rightarrow m_{\text{Bi}} = \frac{m(\text{Cu})M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})} = \frac{2 \cdot 69,6}{31,8} = 4,4 \text{ г.}$$

### Вопросы для самоподготовки

1. Что называется электролизом?
2. Какие процессы протекают на катоде и на аноде при электролизе?
3. В чем отличия процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодами?
4. Какова последовательность разрядки ионов на катоде и на аноде? Чем она определяется?
5. Проходя через раствор электролита, ток силой 2А за 44 минуты выделяет 2,3 г металла. Определить молярную массу эквивалента металла.
6. При электролизе водного раствора нитрата висмута на катоде выделилось в течение 1 часа 14 г висмута. Вычислить силу тока.
7. Изменится ли количество соли в растворе, если подвергнуть электролизу, применив нерастворимый анод, растворы солей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ?
8. Почему для электролиза не применяется переменный ток?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- основные законы электролиза (законы Фарадея);
- назначение электролиза;
- потенциал разложения вещества;
- анодное и катодное перенапряжение;
- последовательность протекания электродных процессов;
- аноды растворимые и нерастворимые;
- электролиз растворов и расплавов соединений,
- применение процессов электролиза в промышленности.

### **Уметь:**

- вычислять массу вещества, выделившегося на электроде, используя законы Фарадея;
- определять, какие металлы, и в какой последовательности будут электрохимически восстанавливаться на катоде;
- обосновывать последовательность окисления ионов на аноде;
- вычислять коэффициент выхода по току;
- рассчитать теоретическое количество электричества, необходимое для получения определенной массы вещества в результате электролиза;
- обосновать необходимость проведения электролиза раствора или расплава соединения с целью получения определенного металла или газа и экспериментального его выполнения.

### **Задания**

1. Электролиз раствора  $K_2SO_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся на электродах веществ.

2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе растворов  $AlCl_3$ ,  $NiSO_4$ . В обоих случаях анод угольный.

3. При электролизе раствора  $CuSO_4$  на аноде выделилось  $168 \text{ см}^3$  кислорода (н.у.). Сколько граммов меди выделилось на катоде?

4. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора  $Na_2SO_4$  при силе тока 7 А в течение 5 ч?

5. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора  $KOH$ , расплава  $KOH$ .

6. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора  $Al_2(SO_4)_3$  в случае угольного анода; в случае алюминиевого анода.

7. При электролизе раствора  $AgNO_3$  масса серебряного анода уменьшилась на 5,4 г. Сколько кулонов электричества израсходовано на этот процесс?

8. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе  $CuCl_2$ , если анод медный, если анод угольный?

9. Сколько времени проводят электролиз раствора электролита при силе тока 5 А, если на катоде выделяется 0,1 эквивалент вещества? Сколько вещества выделится на аноде?

10. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде; на анодах?

11. Какая масса (в г) гидроксида калия образовалась у катода при электролизе водного раствора  $K_2SO_4$  на нерастворимых электродах, если на аноде выделилось 11,2 дм<sup>3</sup> газа, измеренного при нормальных условиях?

## 15. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### Учебная программа раздела

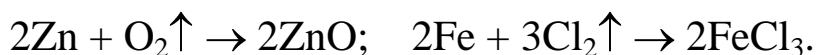
*Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов. Сущность химической и электрохимической коррозии. Факторы, определяющие скорость коррозии. Методы защиты металлов от коррозии.*

### Краткие теоретические сведения

*Коррозией называют самопроизвольное окислительно-восстановительное разрушение металлов под воздействием окружающей среды.*

Существует около 15 различных видов коррозии. Наиболее широко распространена химическая и особенно электрохимическая коррозия.

*Химическая коррозия – взаимодействие металла с окружающей средой без возникновения в системе электрического тока.* Примерами химической коррозии являются: окисление металлов кислородом воздуха или продуктами горения топлива; под действием агрессивных газов – хлора, диоксида серы и др., а также под действием жидких неэлектролитов – нефти, бензина и др.



Причиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при определенных

внешних условиях, т. е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисленное (ионное) состояние с соответствующим уменьшением энергии Гиббса системы ( $\Delta G < 0$ ).

Тормозить химическую коррозию могут только пленки, обладающие защитными свойствами – сплошные, непористые, твердые, с высокой адгезией (прилипанием) к металлу, с коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту для данного металла, обладающие твердостью, износостойкостью.

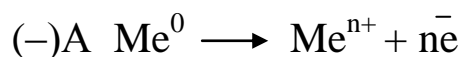
Если же пленка рыхлая и гигроскопичная, например, оксидная пленка на железе, она не только не защищает металл от дальнейшего разрушения, а наоборот, способствует увеличению скорости его коррозии. В обычных условиях покрыты защитной пленкой алюминий, титан, хром, тантал, никель, свинец, олово, бериллий, цинк.

*Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита с возникновением в системе электрического тока за счет образования микрোগальванопар.* Электрохимической коррозии подвергаются так называемые технические металлы, в состав которых входит несколько разных металлов. Этот тип коррозии наиболее распространен и имеет место при контакте металлических изделий с жидкими электролитами – водой, растворами и расплавами солей, кислот и щелочей.

Процессы электрохимической коррозии металлов напоминает процессы, протекающие при работе гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (более активный металл – анод), например, цинк, растворяется, когда он соединен с другим электродом (менее активный металл – катод), на котором восстанавливаются ионы водорода или кислород из воды в зависимости от среды (кислой, щелочной или нейтральной). Поэтому электрохимическую коррозию можно рассматривать как результат разрушительной работы большого числа образующихся микрোগальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающегося с электролитом.

Электрохимическая коррозия металлов состоит из двух основных процессов анодного и катодного:

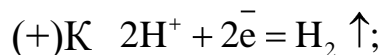
1) *анодный процесс* – растворение, т.е. разрушение более активного металла, и образование некомпенсированных электронов на анодных участках металлической конструкции:



в раствор;

2) *катодный процесс* протекает на менее активном металле и состоит в восстановлении ионов и молекул среды (кислой, щелочной или нейтральной), в которой находится металл:

а) в кислой среде – происходит восстановление ионов водорода и коррозия с водородной деполяризацией:



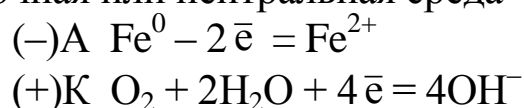
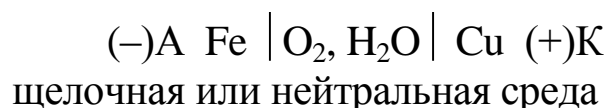
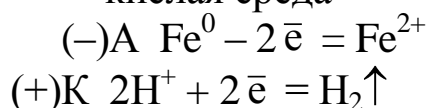
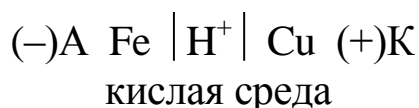
б) в щелочной и нейтральной средах – на катоде восстанавливается кислород, растворенный в воде, и идет коррозия с кислородной деполяризацией:



Металл катода при этом не разрушается.

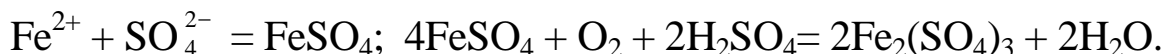
Например, рассмотрим коррозию металлической конструкции, состоящей из двух металлов (железа и меди) в разных средах.

Если сравнить величины стандартных электродных потенциалов этих металлов  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ , то видно, что железо более активно, чем медь и поэтому в данной металлической конструкции железо является анодом (–) А и будет разрушаться (корродировать), а медь – катодом (+) К. Медь разрушаться не будет, на ней происходит восстановление ионов окружающей среды, а именно:



Процессы, протекающие в растворах:

а) в кислой среде:



б) в щелочной или нейтральной среде:



*Защита металлов от коррозии.* В зависимости от условий и возможностей в практике защиты металлов используются методы, основанные на одном из следующих принципов:

1) увеличение химической стойкости самого конструкционного материала;

- 2) снижение агрессивности технологической среды;
- 3) предотвращение прямого контакта с агрессивной средой путем нанесения изолирующего покрытия;
- 4) регулирование величины электродного потенциала защищаемого изделия – электрохимическая защита.

Наиболее надежный способ борьбы с коррозией – изготовление изделий из *коррозионностойких материалов*. Однако высокая стоимость благородных металлов практически исключает использование их, в известной мере это относится также к титану и хрому. Обычно применяют легирование для создания коррозионноустойчивых сплавов. На практике большинство изделий готовят из дешевых и доступных материалов с последующей дополнительной защитой от коррозии.

Снижение агрессивности коррозионной среды достигается, либо снижением концентрации агрессивного компонента (например, применение инертной атмосферы при сварке, деаэрация водных растворов для удаления растворенного кислорода, удаление хлоридов, снижение влажности воздуха), либо введением в коррозионную среду веществ, снижающих скорость коррозии – ингибиторов.

Наиболее часто для защиты металлов от коррозии применяют *защитные покрытия*, которые бывают металлические и неметаллические. Защитное покрытие должно быть сплошным, непроницаемым, равномерным, прочным, твердым и износостойким. Металлические покрытия (гальванопокрытия) бывают анодными и катодными.

*Анодным* называется такое покрытие, когда *металл покрытия более активен* и становится анодом, а защищаемый металл – катодом, например, оцинкованное железо. В результате, разрушается металл покрытия (в данном примере Zn), а сама конструкция (Fe) разрушаться не будет до тех пор, пока металл покрытия не разрушится полностью.

*Катодным* называется такое покрытие, когда *металл покрытия менее активен* и является катодом, а защищаемый металл более активен и становится анодом, например, железо, покрытое никелем.

Из этих двух видов покрытия наиболее эффективно защищает металл анодное покрытие, так как до тех пор, пока металл покрытия (более активный) полностью не разрушится, защищаемый металл разрушаться не будет.

Наиболее распространены неметаллические покрытия. Это органические покрытия – эмали, лаки, краски, покрытия резиной, пластмассами, смазкой битумом и др. Среди неорганических покрытий распространены стекловидные эмали и дешевые покрытия из цемента.

*Катодную защиту* или электрозащиту применяют для изделий, находящихся в почве и морской воде, аппаратуры химических заводов. Она осуществляется присоединением конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, т. е. протекает процесс электролиза с растворимым анодом, а защищаемая конструкция является катодом и не разрушается.

При использовании катодной защиты внешним электрическим током можно достичь полной защиты от коррозии, но применение его в кислых средах экономически невыгодно, так как требует затраты большого количества электричества.

*Протекторная защита* осуществляется за счет контакта защищаемого изделия с массивными электродами из более активного металла. Эти электроды, которые становятся анодами и, растворяясь, сами обеспечивают протекание катодного тока к защищаемой конструкции. В качестве таких “жертвенных” анодов часто используются алюминий, цинк.

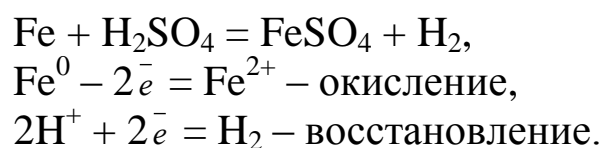
Протекторная защита применяется для защиты от коррозии очень крупных металлических конструкций (подъемных кранов, арок железнодорожных мостов и т. д.).

### Примеры решения задач

Пример 1. Железная пластинка, погруженная в раствор серной кислоты, медленно разрушается, выделяя водород. Если к железной пластинке в растворе прикоснуться платиновой проволокой, то водород начинает выделяться на платине, а железо – разрушаться интенсивнее. Дайте объяснение этому явлению.

Решение. Процесс самопроизвольного разрушения металла, вызываемый химическим или электрохимическим взаимодействием его с окружающей средой, называется коррозией.

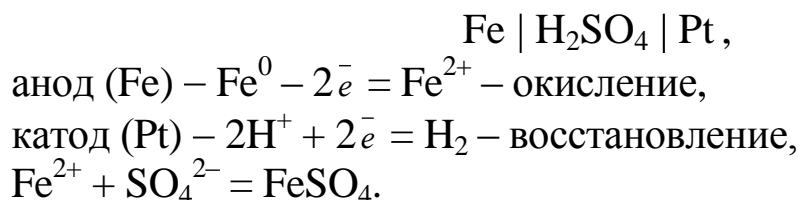
При погружении железной пластинки в раствор серной кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



Если к железной пластинке прикоснуться платиновой проволокой, то в среде электролита возникает в месте контакта металлов гальванический элемент, появляется электродвижущая сила и окислительно-



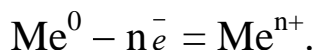
восстановительная реакция ускоряется. Железо в этом элементе – анод, оно окисляется и разрушается; платина – катод, на ней протекает восстановление ионов водорода. Такой вид электрохимической коррозии называется микрогальванокоррозией. Схема коррозии железа в контакте с платиной в среде серной кислоты имеет вид:



Пример 2. Как протекает процесс коррозии цинка, покрытого слоем никеля в кислой и нейтральной средах, если целостность слоя нарушена?

Решение. При контакте двух металлов с разными значениями электродных потенциалов в среде электролита образуется микрогальваническая пара и протекает электрохимическая коррозия.

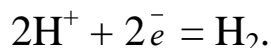
При электрохимической коррозии анодный процесс – это всегда окисление, разрушение металла. Из двух контактирующих металлов разрушается более активный с меньшим значением электродного потенциала по схеме.



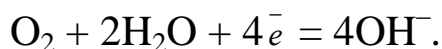
Ионы металла переходят в раствор электролита, а в металле накапливается избыток электронов.

Катодный процесс протекает по разному, в зависимости от pH среды:

1. В кислой среде обычно восстанавливаются ионы водорода по схеме



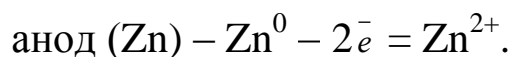
2. В нейтральной и щелочной средах восстанавливается кислород по схеме



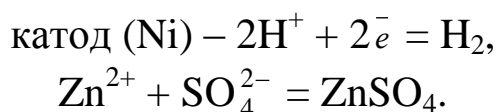
Рассмотрим процесс коррозии цинка, покрытого никелем в кислой среде:



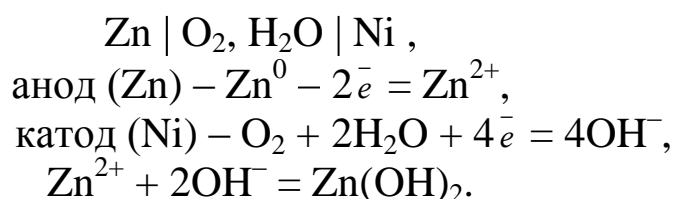
Анодом в этой паре будет цинк ( $E^0_{\text{Zn}} = -0,74 \text{ В}$ ,  $E^0_{\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$ ), он и будет окисляться, разрушаться:



Никель играет роль катода и на нем в кислой среде восстанавливаются ионы водорода:



Аналогично протекает процесс коррозии в нейтральной среде. Отличие только в катодном процессе, так как в данном случае на катоде восстанавливается кислород:



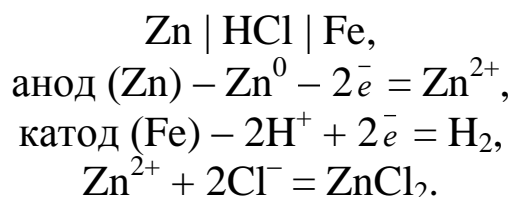
При микрогальванокоррозии металл катода не подвергается коррозии и не разрушается.

Пример 3. Приведите пример анодной и катодной защиты железа от коррозии (метод металлических покрытий). Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытия в кислой среде? Какое покрытие – анодное или катодное – более надежно защищает железо?

Решение. Для защиты металлов от коррозии применяют различные виды покрытий, в том числе и металлические. Металлические покрытия могут быть анодными и катодными, в зависимости от того, анодом или катодом будет покрытие металла в микрогальванической паре.

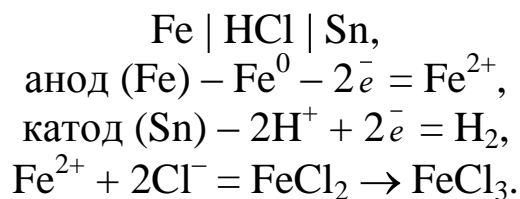
Анодным покрытием на железе будет металл, стоящий в ряду напряжений левее, т. е. с меньшим значением электродного потенциала, например, марганец ( $E_{\text{Mn}}^0 = -1,05 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$ ).

В технике в качестве анодного покрытия на железе используется цинк (оцинкованное железо). Составим схему коррозии оцинкованного железа в кислой среде:



Чтобы покрытие было катодным, железо нужно покрыть металлом с большим значением электродного потенциала, например, оловом

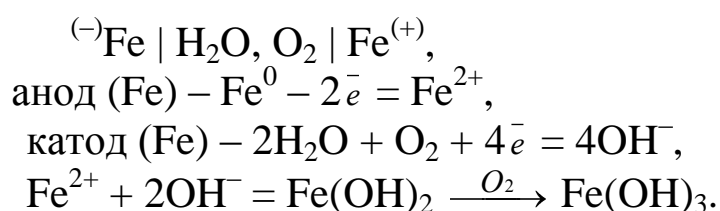
(железо луженое). Олово в паре с железом играет роль катода. Напишем схему коррозии луженого железа в кислой среде:



Как видно из приведенных примеров, если нарушается целостность покрытия анодного типа (оцинкованное железо), корродирует металл покрытия, а основной металл не разрушается. Если же нарушается целостность покрытия катодного типа, корродирует основной металл. Следовательно, анодное покрытие более надежно, чем катодное.

Пример 4. Если на стальную пластинку нанести каплю воды и оставить на некоторое время, то после высыхания воды в центре появится пятно ржавчины. Чем можно объяснить это явление?

Решение. Различные концентрации электролита могут вызывать коррозию, создавая гальваническую пару даже с одинаковыми металлами. Различное содержание кислорода в электролите также приводит к образованию гальванической пары – менее окисленный и более окисленный металл. Поверхностные слои воды в капле содержат больше кислорода, чем внутренние, и поэтому смоченный металл в средней части оказывается более активным (анод), чем во внешней (катод). После высыхания капли в ее центре появляется довольно большое пятно ржавчины, так как всегда разрушается при коррозии металл анода. Если взять достаточно тонкую пластинку стали, то можно получить сквозное отверстие. Напишем схему коррозии железа под каплей воды:



### Вопросы для самоподготовки

1. Что такое коррозия металлов? Почему этот процесс самопроизвольный?
2. Какие виды коррозии вы знаете? Привести примеры.
3. Химическая коррозия, ее сущность. Факторы, влияющие на скорость химической коррозии.

4. Чем обусловлена электрохимическая коррозия? Ее отличие от химической коррозии.

5. Какие процессы протекают на аноде и катоде при электрохимической коррозии в различных средах? Привести примеры.

6. Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?

7. Какие гальванические покрытия называют анодными? Привести пример.

8. Какие гальванические покрытия называют катодными? Пример.

9. В чем заключается метод электрозащиты?

10. Какую роль выполняют ингибиторы коррозии?

11. Можно ли ставить цинковые заклепки при изготовлении днища корабля из железных листов?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- виды коррозии;
- химическую коррозию и меры по ее предотвращению;
- электрохимическую коррозию и процессы протекающие на металлах в разных средах;
- факторы, определяющие интенсивность коррозии;
- методы защиты металлов от коррозии;
- гальванические покрытия;
- ингибиторы коррозии.

*Уметь*:

- составлять уравнения окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химической и электрохимической коррозии;
- подобрать при изготовлении металлического изделия из разных металлов такую пару металлов, в которой была бы наименьшая скорость коррозии;
- защитить экспериментально любой металл методов протекторной защиты;
- уменьшить скорость коррозии путем изменения среды, окружающей данное металлическое изделие;
- нанести экспериментально анодное или катодное покрытие на защищаемый металл и определить его эффективность;

- уменьшить агрессивность окружающей металл среды и замедлить скорость коррозии, применив ингибиторы.

### Задания

1. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

2. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

3. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. При прикосновении к цинку медной палочкой из последней начинается бурное выделение водорода. Дайте объяснение этому явлению, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

4. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

5. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

6. В раствор хлороводородной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

7. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

8. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения

анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

9. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

10. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

11. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

12. Как влияет рН среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

13. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

14. Железные бочки применяют для транспортировки концентрированной серной кислоты, но после освобождения от кислоты бочки часто совершенно разрушаются вследствие коррозии. Чем это можно объяснить? Что является анодом и что катодом? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

15. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

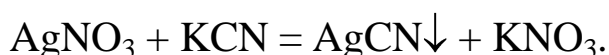
## 16. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### Учебная программа раздела

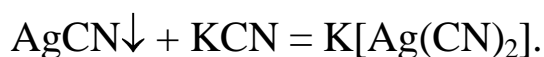
*Номенклатура комплексных соединений. Диссоциация комплексов в водных растворах. Константы устойчивости комплексов.*

## Краткие теоретические сведения

В реакциях, протекающих в растворах, принимают участие неизменные группировки атомов в виде ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  . . .) или нейтральных молекул ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  . . .). Эти группировки атомов способны к взаимодействию в растворе с ионами металлов и образованием более сложных частиц. Так при взаимодействии нитрата серебра и цианида калия образуется осадок цианида серебра, произведение растворимости которого равно  $\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-] = 7 \cdot 10^{-15}$



Понижение концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе за счет образования прочного комплексного иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (константа нестойкости  $K_{\text{H}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ) приводит к нарушению равновесия между раствором и твердой фазой, т. е. к растворению осадка по уравнению.



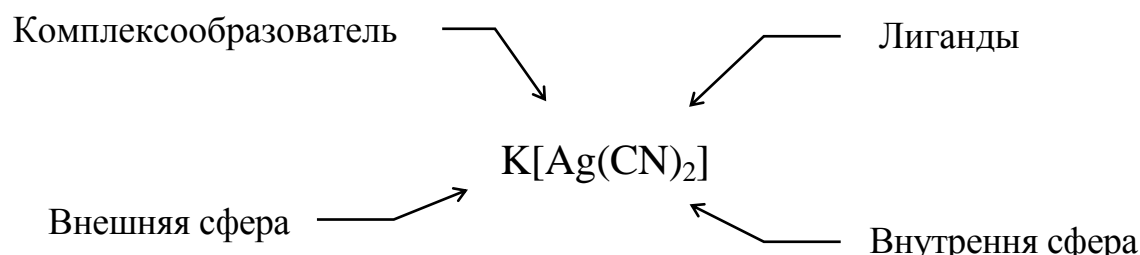
Соединения, в состав которых входят комплексные (сложные) ионы и имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, называются комплексными (координационными). Эти новые соединения отличаются по свойствам от составляющих их простых соединений – например, имеют иную окраску, растворимость и способность взаимодействовать с различными реагентами.

Комплексные ионы состоят из центрального атома, вокруг которого расположены другие ионы или полярные молекулы.

*Центральный атом*, или ион, называется *комплексообразователем*, молекулы, ионы, расположенные около комплексообразователя – *лигандами*. Число лигандов называется *координационным числом* комплексообразователя. Комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплексного соединения, которую принято заключать в квадратные скобки. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов центрального атома и всех лигандов. Частицы, которые не входят в состав внутренней сферы, образуют *внешнюю координационную сферу*, заряд которой нейтрализует заряд внутренней сферы.

В полученном комплексном соединении  $K[Ag(CN)_2]$  комплексообразователь –  $Ag^+$ ; лиганды – ионы  $CN^-$ ;  $[Ag(CN)_2]^-$  – внутренняя координационная сфера комплекса, ионы  $K^+$  образуют внешнюю сферу, координационное число (КЧ) комплексообразователя равно 2.

Схему строения комплексного соединения  $K[Ag(CN)_2]$  можно представить следующим образом:

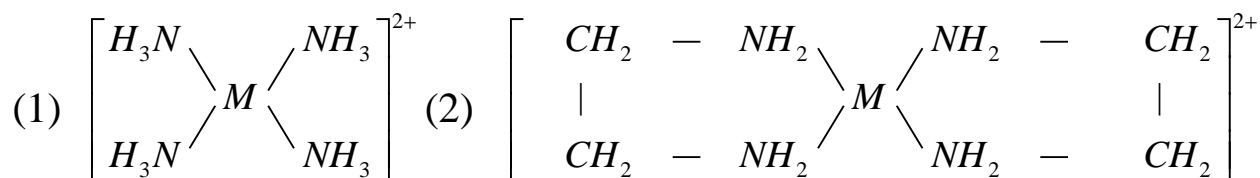


Комплексообразователями чаще всего выступают положительно заряженные ионы металлов. Комплексообразование особенно характерно для ионов переходных металлов.

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы:

а) отрицательно заряженные ионы:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CN^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , ...; полярные молекулы:  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  ... – подобные лиганды связаны с комплексообразователем одной ковалентной связью и называются монодентантными (1).

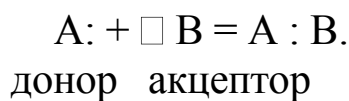
б) неполярные, но легко поляризуемые молекулы, например, этилен-диамин  $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ , оксалат-ион  $C_2O_4^{2-}$ , карбонат-ион  $CO_3^{2-}$  ... – образуют с комплексообразователем две ковалентные связи и называются бидентантными (2).



Координационные числа наиболее часто равны двум, четырем и шести, что соответствует линейной (К Ч = 2), квадратной, тетраэдрической (К Ч = 4) и октаэдрической (К Ч = 6) пространственным конфигурациям комплекса.



Образование химических связей в комплексе между комплексообразователем и лигандами происходит по донорно-акцепторному механизму “неподеленная пара электронов – свободная орбиталь”:



Комплексные ионы могут быть как катионами  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , так и анионами  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Известны комплексы, не несущие заряда, например,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , называемые комплексными неэлектролитами.

Среди комплексных соединений имеются:

кислоты:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;

основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;

соли:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

При составлении названий комплексных соединений вначале указывается анион, а затем катион в родительном падеже. В скобках римской цифрой пишется степень окисления комплексообразователя. Лиганды называются:  $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – аммин,  $\text{Cl}^-$  – хлоро,  $\text{CN}^-$  – циано,  $\text{SO}_4^{2-}$  – сульфато и т. д. Пример:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  – хлорид диамминсеребра(I);  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  – нитрат гексаамминкобальта (III);  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  – сульфат тетрааквоцинка(II);  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(III) калия;  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  – тетрахлороплатинат(II) калия;  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – дихлородиамминпалладий.

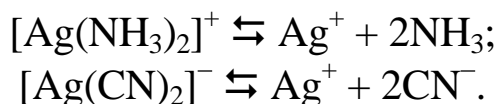
Зная состав комплексного соединения и учитывая его электронейтральность, можно определить заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя. Например, в соединении  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . заряд комплексного иона численно равен, но противоположен по знаку заряду ионов внешней сферы (+2). Заряд комплексного иона также равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. В рассматриваемой соли степени окисления лигандов-молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  равны нулю, а иона хлора (-1). Степень окисления комплексообразователя X рассчитывают следующим образом:  $+2 = X + (-1)$ ;  $X = +3$ .

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют образуя комплексные ионы и ионы внешней сферы. Этот процесс называется *первичной диссоциацией*. При первичной диссоциации комплексы ведут себя как сильные электролиты, так как связь между внутренней и внешней сферами ионного типа, например:





Комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации. Вторичная диссоциация протекает в незначительной степени вследствие того, что лиганды связаны с комплексообразователем прочной ковалентной связью (диссоциация сопровождается последовательным замещением лиганда во внутренней сфере на молекулы растворителя):



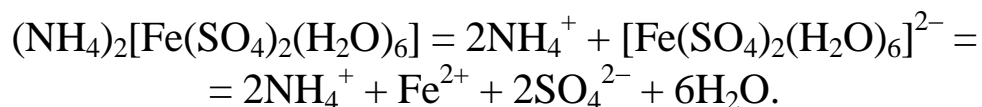
Применив закон действия масс к равновесиям диссоциации комплексных ионов как к слабым электролитам, получим выражения констант нестойкости комплексов:

$$K_f = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad K_f = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-24},$$

где в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих ионов и молекул.

Константы нестойкости комплексных ионов характеризуют прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, т. е. тем меньше концентрация продуктов его распада. В приведенных примерах комплекс  $[Ag(CN)_2]^-$  более прочен, чем комплекс  $[Ag(NH_3)_2]^+$ .

Известны комплексные соединения с неустойчивой в растворе внутренней сферой. Такие соединения называются *двойными солями*. Они полностью диссоциируют на простые ионы и этим отличаются от комплексных соединений. Например, комплексную соль  $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2(H_2O)_6]$  можно представить в виде двойной соли  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  и ее диссоциация запишется:



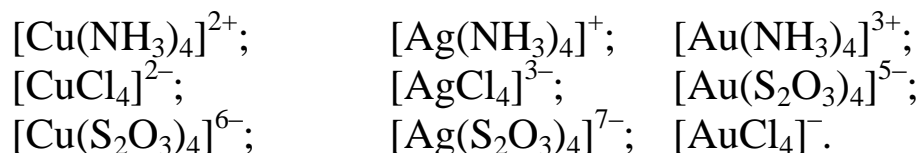
## Примеры решения задач

Пример 1. Составьте формулы комплексных ионов для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , в которых их координационные числа равны четырем, а лигандами являются следующие нейтральные молекулы и ионы:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Решение. Комплексные соединения состоят из центрального атома в той или иной степени окисления (чаще это бывают переходные металлы), называемого комплексообразователем. Вокруг него координируются ионы противоположного знака или нейтральные молекулы, называемые лигандами, число которых определяется координационным числом комплексообразователя.

Комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу, которая при записи заключается в квадратные скобки. Все, что находится за скобками, – это внешняя координационная сфера. Заряды внутренней и внешней координационных сфер равны по величине и противоположны по знаку, т. е. в комплексном соединении, как и в любой молекуле, сумма степеней окисления равна нулю.

В условии задачи даны ионы комплексообразователи  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , а их координационные числа равны 4, т. е. они присоединяют четыре лиганда. Комплексные ионы будут иметь вид:



Пример 2. Составьте формулы всех возможных комплексных соединений, используя в качестве комплексообразователя  $\text{Co}^{3+}$  (координационное число его равно шести), в качестве лигандов –  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ , внешней сферы –  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Решение. Поскольку координационное число иона кобальта равно 6, во внутренней координационной сфере должно быть 6 лигандов. Заряды внутренней и внешней координационных сфер в сумме равны нулю. Учитывая эти правила, можно составить следующие комплексные ионы и соответствующие им комплексные соединения:



- |   |   |
|---|---|
| 4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$ ,  | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ .         |
| 5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ ,  | $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ . |
| 6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]^{2-}$ , | $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ . |
| 7. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,              | $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .              |

Пример 3. Распишите, как диссоциируют в растворе следующие комплексные соединения, напишите выражения для констант нестойкости их комплексных ионов:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ .

Решение. Диссоциация комплексных соединений определяется характером связи в них. Между внутренней и внешней сферами связь ионного типа, поэтому по первой ступени идет полностью диссоциация с образованием комплексного иона и ионов внешней координационной сферы.

Во внутренней сфере связь между комплексообразователем и лигандами ковалентная (образована по донорно-акцепторному механизму), прочная, поэтому диссоциация по второй ступени идет незначительно и также ступенчато. Диссоциация комплексного иона, как и любого слабого электролита, процесс обратимый и характеризуется константой равновесия, называемой в данном случае константой нестойкости комплексного иона ( $K_{\text{H}}$ ).

Учитывая вышесказанное, напомним уравнения диссоциации и константы нестойкости комплексных ионов:

- $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] \rightarrow 2\text{K}^+ + [\text{PtCl}_6]^{2-}$ .
- $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{4+} + 6\text{Cl}^-$ ,

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Pt}^{4+}] \cdot [\text{Cl}^-]^6}{[\text{PtCl}_6]^{2-}}$$

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+} + 3\text{Cl}^-$ .
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot \text{NH}_3^3 \cdot \text{H}_2\text{O}^3}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}}$$

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}^-$ ,

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot \text{H}_2\text{O}^3 \cdot [\text{Cl}^-]^3}{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]}$$

Последнее комплексное соединение относится к типу комплексных неэлектролитов, практически очень трудно разрушить его внутреннюю сферу.

Пример 4. Константы нестойкости комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ , имеют значения соответственно:  $1 \cdot 10^{-21}$ ,  $5 \cdot 10^{-39}$ ,  $1 \cdot 10^{-16}$ . Какой из этих ионов самый прочный? Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов.

Решение. Мерой устойчивости комплексного иона служит его константа нестойкости  $K_H$ ; чем больше ее значение, тем ниже устойчивость комплексного иона. Напишем константы нестойкости:

$$K_H = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}; \quad K_H = \frac{[\text{Au}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Au}(\text{CN})_2^-]};$$

$$K_H = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]}.$$

Самый прочный комплексный ион из всех приведенных –  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , так как величина его константы нестойкости имеет наименьшее значение.

### Вопросы для самоподготовки

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях:

- а)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , б)  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ ,  
 в)  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , г)  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

2. Какие группы атомов могут выполнять функцию лигандов?

3. Написать названия комплексных соединений:

- а)  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , б)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ .

4. Изобразить координационные формулы следующих кристаллогидратов: а)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

5. Определить заряды комплексных ионов, координационные числа и степень окисления комплексообразователей в соединениях:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ , б)  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

6. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ; е)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;  
 б)  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ; ж)  $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{CNS})(\text{CN})_3]$ ;

- |   |  |
|---|--|
| в) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ;         | з) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ ; |
| г) $\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$ ; | и) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ;                 |
| д) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;                    | к) $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ .                                   |

7. Определить заряд комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с катионом или анионом:

- |  |  |
|--|--|
| а) $[\text{Bi}^{3+}\text{I}_4]$ ;                        | д) $[\text{Co}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ; |
| б) $[\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ;          | ж) $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ ;    |
| в) $[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]$ ;                   | з) $[\text{Pt}^{2+}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]$ ;      |
| г) $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ; | и) $[\text{Ni}^{2+}(\text{CN})_4]$ .                     |

8. Из каких солей можно получить  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Написать уравнение реакции.

9. Известно, что из раствора комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  – только  $2/3$  хлора. Исходя из этого, написать координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

10. Какая кислота сильнее:  $\text{HCN}$  или  $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Почему?

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен **знать**:

- строение комплексных соединений;
- номенклатуру и изомерию комплексных соединений;
- диссоциацию и константы нестойкости комплексных ионов.

**Уметь**:

- уметь составлять уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений;
- определять устойчивость комплексных ионов на основании значений их констант нестойкости;
- составлять координационные формулы комплексных соединений и предсказывать число возможных изомеров.

### Задания

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

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

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

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

5. Определите, чему равны заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ . Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

6. Определите, чему равен заряд комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , если комплексообразователями являются  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{4+}$ . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы.

7. Из сочетания частиц  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$  можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ . Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

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

9. Какие комплексные соединения называются двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа, если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

10. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  соответственно равны  $6,2 \cdot 10^{-36}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-37}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-44}$ . Какой из этих ионов является более прочным? Напишите вы-

ражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

## 17. S-ЭЛЕМЕНТЫ

### Учебная программа раздела

*Нахождение в природе. Получение, свойства, применение.*

### Краткие теоретические сведения

Общим для s-элементов является то, что в их атомах происходит заполнение электронами s-подуровней внешнего энергетического уровня. *Сходство электронного строения атомов определяет общие закономерности в их химических свойствах.*

s-Элементы (за исключением H и He) – типичные металлы, обладающие блеском, высокой электропроводностью и теплопроводностью. *Они химически активны, легко отдают валентные электроны и, следовательно, являются сильными восстановителями.* Поэтому они встречаются в природе в рудах только в виде соединений.

Атомы этих элементов имеют небольшие значения энергии ионизации и относительно большие радиусы. *Как правило, они образуют соединения с ионным характером связи (точнее с полярной ковалентной связью).*

Большинство соединений s-элементов (в отличие от d-элементов) бесцветно. Это связано с тем, что невозможен обеспечивающий окраску переход d-электронов с низких энергетических уровней на более высокие по энергии.

*Для s-элементов мало характерно комплексообразование.* Наименее склонны к образованию комплексов щелочные металлы. Это является следствием малого заряда и большого радиуса их ионов. Лигандами, которые более или менее прочно удерживаются в комплексах s-элементов, могут быть сравнительно небольшие полярные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  или ионы.

Большинство соединений s-элементов хорошо растворимы в воде. Типичные соли в водном растворе являются сильными электролитами, не подвержены гидролизу по катиону (кроме солей  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ). Также многие природные соединения натрия, калия, кальция, стронция растворимы в воде и слабых кислотах, ионы этих металлов



могут мигрировать из водных растворов в организм человека, животных и растений.

Водород, натрий, калий, магний и кальций – жизненно необходимы для животных и растительных организмов.

В заключение отметим, что водород и гелий, относящиеся к s-элементам, существенно отличаются по своим физическим и химическим свойствам друг от друга и от остальных s-элементов.

### Примеры решения задач

Пример 1. Почему водород в периодической системе обычно помещают либо в первой группе и в то же время в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в то же время в скобках в первой. Приведите примеры реакций, доказывающих двойственную химическую природу водорода.

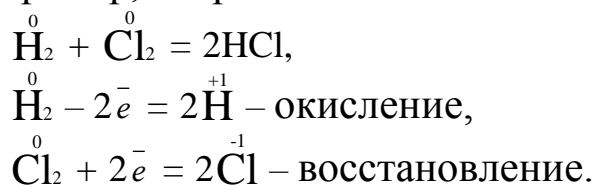
Решение. Особенность строения электронной оболочки атома водорода (как и гелия), а именно отсутствие промежуточного электронного слоя (его валентный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра), не позволяет однозначно решить, в какой группе периодической системы он должен находиться. Если исходить из числа валентных электронов его атома, то водород должен находиться в первой группе.

Однако, в отличие от щелочных металлов, водород вследствие высокого значения энергии ионизации не способен образовывать ионных соединений, в которых он был бы катионом. Его соединения, даже с наиболее активными неметаллами, например, фтором, представляют вещества с полярной ковалентной связью.

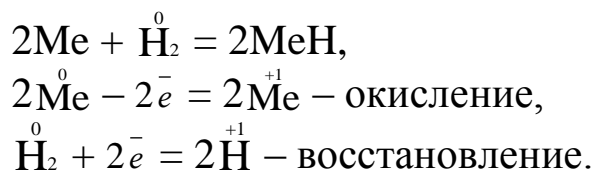
Если же исходить из того, что для завершения внешнего энергетического слоя атому водорода не хватает одного электрона, его следует поместить в седьмую группу. Атом водорода, как и атомы галогенов, характеризуется высоким значением энергии ионизации.

Таким образом, отдавая один электрон, водород проявляет сходство со щелочными металлами первой группы, а присоединяя электрон – с галогенами седьмой группы. Поэтому водород в периодической системе помещают либо в первой группе и в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой. Вместе с тем водород – элемент особый и его размещение в той или иной группе таблицы в значительной мере условно.

Из вышесказанного следует, что в химических процессах водород может выступать в качестве восстановителя при взаимодействии с окислителями, например, хлором:



Водород может проявлять и окислительные свойства при взаимодействии с сильными восстановителями, например, щелочными металлами:

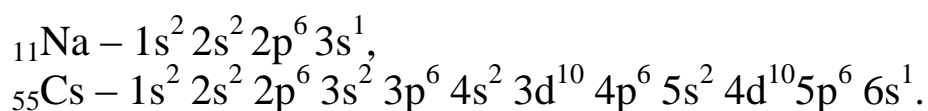


Степень окисления водорода в образующихся гидридах металлов – (-1), химическая связь в них ионного типа, в галогеноводородах химическая связь – ковалентная полярная.

Пример 2. Чем обусловлена высокая химическая активность щелочных металлов? Составьте электронные схемы строения атомов натрия и цезия. У какого из этих элементов ярче выражены металлические свойства и почему?

Решение. Имея во внешнем энергетическом слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра (за исключением лития), атомы щелочных металлов довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации, что и является причиной их высокой активности. Энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию, это происходит за счет увеличения числа электронных слоев в структуре атома и уменьшения притяжения внешнего валентного электрона к ядру. Химическая активность при этом возрастает.

Составим электронные формулы атомов натрия и цезия:



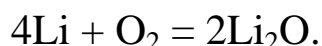
Способность атома элемента отдавать электроны характеризует его металлические свойства, восстановительную активность, и чем легче атомы теряют электроны, тем ярче выражены эти свойства. Следовательно, цезий – элемент с самыми сильными металлическими свойст-

вами не только среди щелочных металлов, но и среди элементов периодической системы.

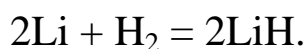
Пример 3. Рассмотрите восстановительную способность щелочных металлов на примере взаимодействия лития с кислородом, водородом, хлором, серой, азотом, углеродом и водой.

Решение. Литий и его аналоги являются сильными восстановителями в окислительно-восстановительных реакциях и проявляют постоянную степень окисления, равную (+ 1).

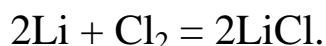
При сгорании лития в избытке кислорода образуется оксид лития, остальные щелочные металлы образуют пероксиды  $Me_2O_2$ :



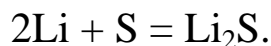
При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды, имеющие характер типичных солей, в которых отрицательным ионом является ион водорода:



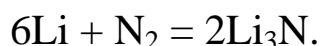
При взаимодействии с хлором образуются хлориды металлов:



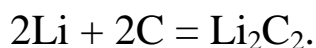
Щелочные металлы при повышенной температуре энергично реагируют с серой, образуя сульфид и дисульфид ( $Li_2S_2$ ):



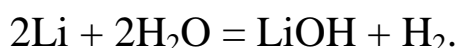
С азотом непосредственно взаимодействует только литий, образуя нитрид  $Li_3N$ , реакция идет при повышенной температуре:



Литий также единственный щелочной металл, который непосредственно взаимодействует с углеродом, образуя карбид лития. Эта реакция идет при нагревании:



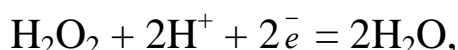
Литий разлагает воду без плавления по реакции



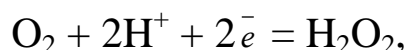
Пример 4. Почему пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений напишите реакции взаимодействия пероксида водорода

с диоксидом свинца в азотнокислой среде, с сульфидом свинца в нейтральной среде.

Решение. Окислительно-восстановительная двойственность характерна для веществ, содержащих атомы элементов в промежуточной степени окисления. Так, степень окисления кислорода в пероксиде водорода равна (-1), т. е. имеет промежуточное значение между (-2) в молекуле воды и (0) в молекулярном кислороде. Поэтому пероксид водорода обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Более характерными для него являются окислительные свойства, так как стандартный потенциал электрохимической системы

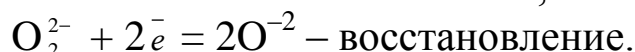
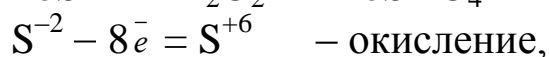
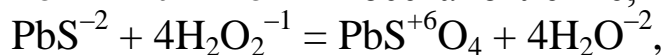
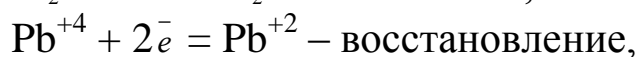
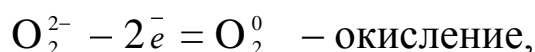
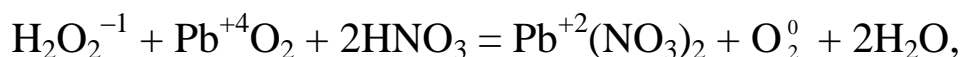


в которой  $\text{H}_2\text{O}_2$  выступает как окислитель, равный 1,776 В, больше, чем стандартный потенциал (0,682 В) электрохимической системы

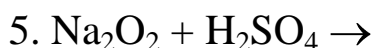
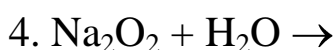
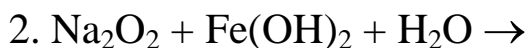


где пероксид водорода является восстановителем.

Учитывая окислительно-восстановительную двойственность пероксида водорода, составим уравнения реакции, необходимые по условию задачи:

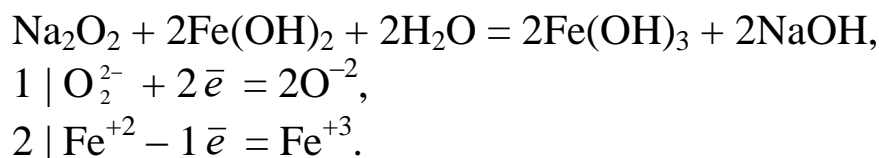
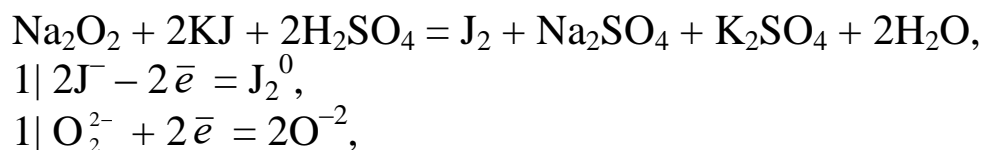


Пример 5. Допишите уравнения реакций:

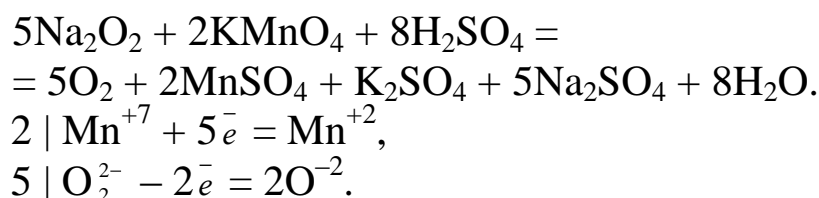


Окислителем или восстановителем является пероксид натрия в этих реакциях?

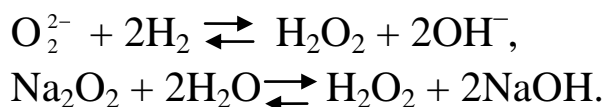
Решение. Пероксид натрия очень сильный окислитель. При взаимодействии с восстановителями KJ и Fe(OH)<sub>2</sub> (реакции 1 и 2) он проявляет окислительные свойства:



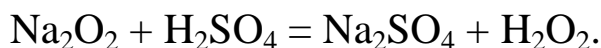
Восстановительные свойства менее характерны для Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, но при взаимодействии с сильными окислителями KMnO<sub>4</sub> (реакция 3) он проявляет восстановительные свойства:



При осторожном растворении пероксида натрия в холодной воде (реакция 4) получается раствор, содержащий гидроксид натрия и пероксид водорода. Взаимодействие пероксида натрия с водой – это реакция гидролиза соли, образованной слабой кислотой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и сильным основанием NaOH:

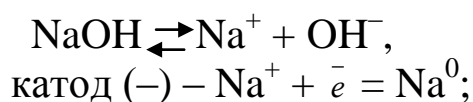


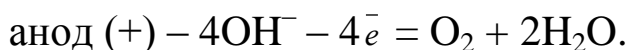
При взаимодействии с разбавленными кислотами (реакция 5) также получается пероксид водорода:



Пример 6. Вычислите объем кислорода (при нормальных условиях), выделившегося при получении 4,6 кг металлического натрия электролизом расплава едкого натрия.

Решение. Схема электролиза расплава едкого натрия:





Согласно второму закону Фарадея, одинаковые количества электричества выделяют на электродах эквивалентные массы веществ. Определим, сколько эквивалентов содержится в 4,6 кг металлического натрия. Молярная масса эквивалента натрия равна 23 г/моль, следовательно, в 4,6 кг (4600 г) натрия содержится:  $\frac{4600}{23} = 200$  экв.

На аноде также выделится 200 экв. кислорода. Рассчитаем, сколько это составит литров. Объем 1 экв. кислорода равен 5,6 дм<sup>3</sup>, а 200 экв. кислорода:  $200 \cdot 5,6 = 1120$  дм<sup>3</sup>.

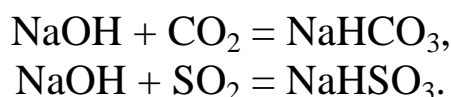
Итак, при электролизе расплава гидроксида натрия на аноде выделится при нормальных условиях 1120 дм<sup>3</sup> кислорода.

Пример 7. Какие из газов (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) будут поглощаться при пропускании их через раствор гидроксида натрия? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. При пропускании хлора через раствор гидроксида натрия идет реакция диспропорционирования с образованием хлорида и гипохлорита натрия:



Гидроксид натрия поглощает углекислый газ и оксид серы с образованием кислых солей NaHCO<sub>3</sub> и NaHSO<sub>3</sub> соответственно:



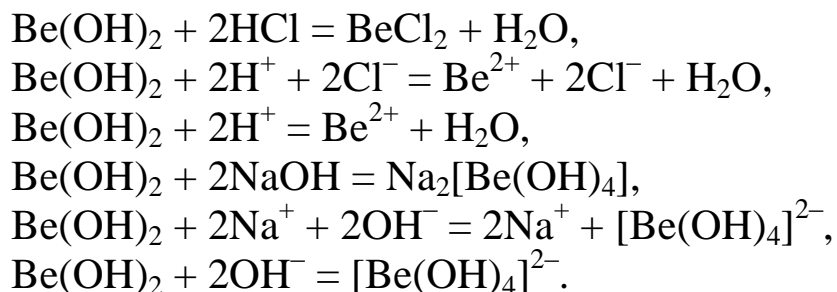
Пример 8. Основываясь на строении электронной оболочки атома бериллия, объясните амфотерные свойства гидроксида бериллия. Напишите ионно-молекулярные уравнения взаимодействия гидроксида бериллия со щелочью и кислотой.

Решение. Электронная формула атома бериллия 1s<sup>2</sup> 2s<sup>1</sup>. Второй снаружи электронный слой содержит два электрона, а не восемь, как у остальных s-элементов (за исключением лития). Это приводит к значительному снижению атомного радиуса, увеличению энергии ионизации, снижению его химической активности.

Бериллий среди s-элементов обладает наиболее слабыми металлическими свойствами. Связь в соединениях бериллия имеет очень сильный ковалентный характер. Отличие строения атома бериллия от строения атомов щелочноземельных элементов сказывается и на свой-

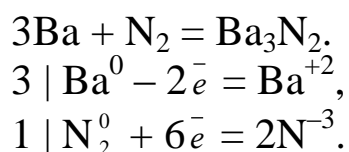
ствах соединений. Так, гидроксид бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$  – единственный в подгруппе гидроксид, обладающий амфотерными свойствами.

Напишем реакции взаимодействия гидроксида бериллия с кислотой и со щелочью:

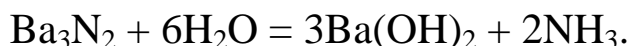


Пример 9. Напишите реакции получения нитрида и гидроксида бария и разложения их водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

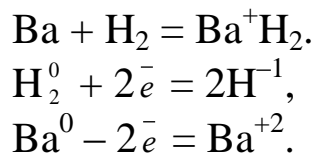
Решение. Уже при комнатной температуре щелочноземельные металлы медленно взаимодействуют с азотом, образуя нитриды. Для получения нитридов металлы нагревают до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Процесс протекает по уравнению



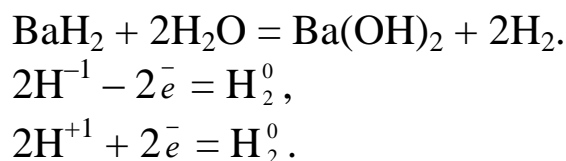
Разложение нитрида бария водой протекает по реакции



Щелочноземельные металлы соединяются с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов:



Гидрид бария бурно реагирует с водой, выделяя водород:

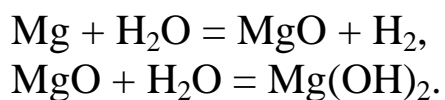


Пример 10. Как взаимодействуют с водой элементы главной подгруппы второй группы? Почему бериллий не растворим в воде, магний плохо растворим, а кальций, стронций и барий хорошо растворимы?

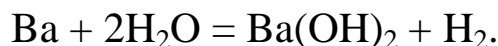
Решение. Необходимым условием реакции металла с водой является удаление с его поверхности оксидной пленки с образованием растворимого гидроксида.

Теоретически бериллий должен раствориться в воде (значение электродного потенциала данной реакции – 1,85 В), но защитная пленка оксида бериллия препятствует взаимодействию бериллия с водой, так как BeO не взаимодействует с водой ни при каких условиях.

Защитные свойства оксидной пленки магния и других щелочноземельных металлов значительно слабее. С холодной водой магний взаимодействует очень медленно. Так как образующийся гидроксид магния плохо растворим в воде, при нагревании реакция ускоряется за счет увеличения растворимости гидроксида. Реакция идет в две стадии с образованием вначале оксида, который затем при гидратации дает гидроксид магния:

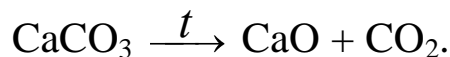


Щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой, вытесняя из нее водород и образуя растворимые гидроксиды:

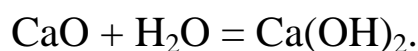


Пример 11. Как получают негашеную и гашеную известь, известковую воду и известковый раствор? Что происходит на воздухе с известковой водой?

Решение. В технике оксид кальция называют негашеной известью и получают её при обжиге карбоната кальция в шахтной печи по реакции



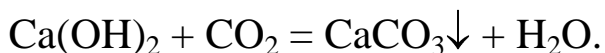
Гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется при взаимодействии оксида кальция с водой (процесс гашения):



Насыщенный раствор гидроксида кальция называется известковой водой и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро



становится мутной вследствие поглощения углекислого газа и образования нерастворимого карбоната кальция:



Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называется известковым раствором и служит для скрепления кирпичей при кладке стен.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Какие элементы и почему получили название s-элементов?
2. Почему элементы первой группы главной подгруппы называют щелочными металлами, а элементы второй группы главной подгруппы – щелочноземельными?
3. Какие соединения натрия и калия, кальция и магния наиболее распространены в природе?
4. В чем причина высокой химической активности щелочных металлов?
5. Можно ли получить раствор калия и натрия в воде, в керосине? Как обнаружить присутствие воды в керосине, располагая одним из щелочных металлов?
6. Какие соединения получаются при сгорании щелочных металлов на воздухе?
7. Какая реакция протекает при взаимодействии воды с щелочноземельными металлами?
8. Как меняются свойства гидроксидов щелочноземельных металлов по группе сверху вниз?
9. Как отличить гашеную известь от измельченного в порошок известняка?
10. Какую степень окисления проявляют щелочные и щелочноземельные металлы в своих соединениях?
11. Через известковую воду пропустили оксид углерода(IV) до образования прозрачной жидкости, раствор выпарили. Что представляет собой твердый остаток? Напишите соответствующие уравнения реакций.
12. Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу:  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
13. Какие из s-элементов не обладают металлическими свойствами?

14. Какой из гидроксидов щелочноземельных металлов обладает амфотерными свойствами?

15. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- природные руды, содержащие элементы;
- методы получения;
- закономерности изменения свойств в периодах и группах;
- физические и химические свойства элементов;
- соединения элементов и их свойства.

*Уметь*:

- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов;
- сопоставлять кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений;
- предсказывать возможности протекания реакций различных типов и составлять их уравнения.

### Задания

1. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых газообразный водород играет роль окислителя и в которых – роль восстановителя.

2. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

3. Как получают металлический натрий? Составьте электронные уравнения процессов, проходящих на электродах при электролизе расплава NaOH.

4. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? На основании электронных уравнений напишите уравнения реакций  $H_2O_2$ : а) с  $Ag_2O$ ; б) с  $KJ$ .

5. Почему пероксид водорода способен диспропорционировать (самоокисляться – самовосстанавливаться)? Составьте электронные и молекулярные уравнения процесса разложения  $H_2O_2$ .

6. Как можно получить гидрид и нитрид кальция? Напишите уравнения реакций этих соединений с водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

7. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой, б) со щелочью.

8. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду максимальное восстановление последней.

9. При сплавлении оксид бериллия взаимодействует с диоксидом кремния и с оксидом натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций. О каких свойствах  $\text{BeO}$  говорят эти реакции?

10. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

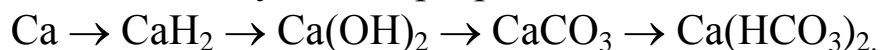
11. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия: а) хлором; б) оксидом серы  $\text{SO}_3$ ; в) сероводородом.

12. Чем можно объяснить большую восстановительную способность щелочных металлов? При сплавлении гидроксида натрия с металлическим натрием последний восстанавливает водород щелочи в гидрид-ион. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

13. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлургии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; б) с  $\text{CaSO}_4$ . В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

14. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) кальция с водой; б) магния с азотной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

15. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



## 18. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

### Учебная программа раздела

*Виды жесткости. Единицы измерения жесткости. Методы умягчения воды.*

### Краткие теоретические сведения

Вода, используемая в технике и быту, должна удовлетворять определенным требованиям. Большую роль играет химический состав воды и, в первую очередь, её жесткость. Природные воды содержат растворимые и нерастворимые примеси, попадающие в воду в процессе ее естественного круговорота, которые делают воду не пригодной для многих технологических процессов.

Большое влияние на качество воды оказывают содержащиеся в ней соли кальция, магния, определяющие жесткость воды. Различают жесткость двух видов: *временную* ( $J_{вр}$ ), обусловленную содержанием в воде гидрокарбонатов  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ , и *постоянную жесткость* ( $J_{пост}$ ), которая определяется присутствием в природной воде сульфатов, хлоридов и нитратов:  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ . *Общая жесткость воды* ( $J_{общ}$ ) равна сумме временной и постоянной жесткости:  $J_{общ} = J_{вр} + J_{пост}$ .

Жесткость воды определяется количеством молярных масс эквивалентов ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в миллимолях эквивалентов на литр ( $дм^3$ ) воды ( $ммоль \cdot экв / дм^3$ ).

Молярная масса эквивалента кальция  $M_{экр. Ca^{2+}}$  равна:

$$M_{экр. (Ca^{2+})} = \frac{Ar}{валентность} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль},$$

а магния соответственно:

$$M_{экр. (Mg^{2+})} = \frac{24}{2} = 12 \text{ г/моль},$$

Тогда жесткость воды будет равна их сумме:

$$J = n \cdot M_{экр. (Ca^{2+})} + n \cdot M_{экр. (Mg^{2+})}, \text{ или}$$

$$J = \frac{m(Ca^{2+})}{20} + \frac{m(Mg^{2+})}{12},$$

где  $n$  – количество молярных масс эквивалентов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $m(\text{Ca}^{2+})$  – масса ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , мг,  $m(\text{Mg}^{2+})$  – масса ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , мг, содержащихся в  $1 \text{ дм}^3$  воды.

На практике установилась следующая классификация природных вод по величине их общей жёсткости:

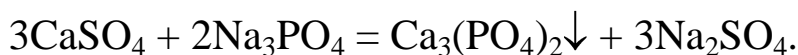
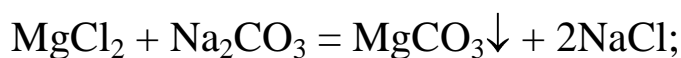
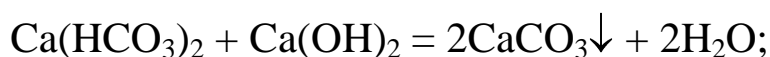
- а) до  $4 \text{ ммоль} \cdot \text{экв} / \text{дм}^3$  – мягкая вода;
- б)  $4\text{--}8 \text{ ммоль} \cdot \text{экв} / \text{дм}^3$  – умеренно-жёсткая вода;
- в)  $8\text{--}12 \text{ ммоль} \cdot \text{экв} / \text{дм}^3$  – жёсткая вода;
- г) свыше  $12 \text{ ммоль} \cdot \text{экв} / \text{дм}^3$  – очень жёсткая вода.

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется её *умягчением*. Существующие способы умягчения воды можно разделить на три группы: 1) реагентные методы, 2) метод обмена ионов, 3) термический метод.

Временную жесткость, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , устраняют *термическим методом*. При кипячении происходит превращение гидрокарбоната в карбонат, который выпадает в осадок, и вода умягчается:



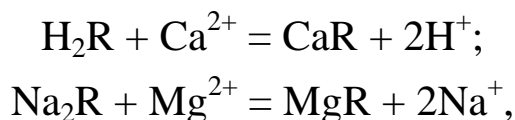
*При реагентных методах* устранения жесткости в воду вносят вещества, которые образуют с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  труднорастворимые соли. Это может быть гашеная известь (известковый метод)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , сода (содовый метод)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и др. Умягчение воды идет по уравнениям реакций:



В последнее время для умягчения воды широко применяется метод катионирования, основанный на процессе обмена ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с ионами специальных смол (катионитов), которые бывают природными и искусственными. К природным катионитам относятся цеолит и глауконит, некоторые глины и алюмосиликаты, бурые гумусовые угли, торф и другие соединения. Искусственные катиониты (КУ-1, КУ-2, СТ-1 и др.) имеют обменную способность большую, чем природные, поэтому они чаще применяются для умягчения воды. Химическая ре-

акция обмена катионов в катионитах протекает очень быстро и подчиняется закону эквивалентного обмена ионов.

Катиониты в воде практически нерастворимы, однако могут обменивать свои катионы ( $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ ) на катионы растворенных в воде солей ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ):



где R – углеводородный радикал;  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  – ионы катионита.

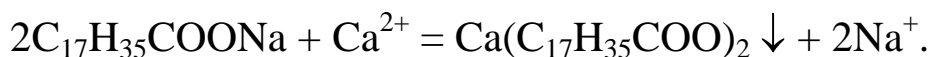
Отработанный катионит подвергают регенерации путем обработки его 5–10 %-м раствором хлорида натрия или 1 %-м раствором серной кислоты. При этом восстанавливается исходный состав катионита и его вновь можно использовать для очистки воды.

Количественно жесткость воды можно определить титрованием определенного объема воды раствором хлороводородной кислоты или трилона Б известной концентрации в присутствии индикатора. Применяются и весовые методы определения жесткости.

### Примеры решения задач

Пример 1. Почему в жесткой воде мыло плохо пенится? Напишите соответствующие уравнения реакций.

Решение. Природная вода, содержащая в растворе значительное количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в виде солей, называется жесткой. В жесткой воде мыло плохо пенится, так как ионы кальция и магния образуют с ним нерастворимые соединения. Главная составная часть мыла – это натриевые соли высокомолекулярных органических кислот – стеариновой ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) и олеиновой ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ). При соприкосновении мыла с жесткой водой происходит реакция:

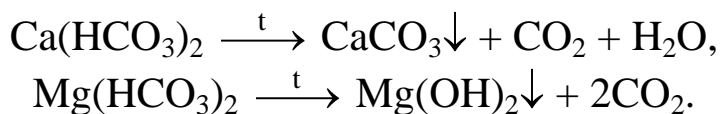


Моющее действие мыла снижено в жесткой воде.

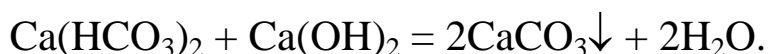
Пример 2. Как можно устранить карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жесткость воды?

Решение. Различают карбонатную жесткость воды, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, и некарбонатную, вызванную присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Карбонатную жесткость можно устранить кипяче-

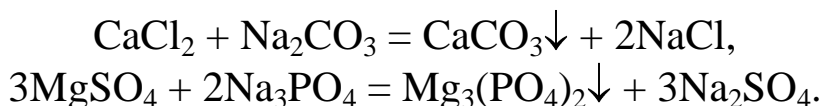
нием воды, при этом ионы кальция и магния образуют нерастворимые осадки карбоната кальция и гидроксида магния:



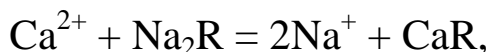
Временную жесткость можно устранить добавлением к воде гашеной извести и других реагентов, при этом протекает реакция.



Для устранения карбонатной жесткости вводят вещества (соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , фосфат натрия и др.), способные связывать ионы кальция и магния в нерастворимые соли:



Ионы кальция и магния можно удалить из жесткой воды посредством катионирования. Катиониты – это высокомолекулярные соединения кремния, алюминия и других веществ, не растворимые в воде и способные обменивать свои катионы на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . При пропускании жесткой воды через катионит происходит реакция.



где R – сложный кислотный остаток. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  задерживаются на катионите, что приводит к умягчению воды.

Пример 3. Определите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в  $200 \text{ см}^3$  этой воды, потребовалось  $10 \text{ см}^3$  0,05 н раствора HCl.

Решение. Временная жесткость воды рассчитывается по формуле.

$$J_{\text{вр}} = \frac{V_{\text{к}} \cdot C_{\text{г}} \cdot 1000}{V_{\text{в}}},$$

здесь  $J_{\text{вр}}$  – временная жесткость воды, ммоль · экв/ дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  – объем кислоты, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{в}}$  – объем воды, см<sup>3</sup>;  $C_{\text{н}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты, моль · экв/ дм<sup>3</sup>.

$$J_{\text{вр}} = \frac{10 \cdot 0,05 \cdot 1000}{200} = 2,5 \text{ ммоль} \cdot \text{экв/ дм}^3.$$

Пример 4. Сколько карбоната натрия нужно добавить к 20 дм<sup>3</sup> воды, чтобы устранить общую жесткость воды, равную 2,0 ммоль · экв/ дм<sup>3</sup>?

Решение. Для решения задачи воспользуемся формулой определения жесткости воды:

$$Ж = \frac{m}{M_{\text{экв}}},$$

где  $m$  – масса вещества, обуславливающего жесткость воды или добавляемого для ее устранения, г;  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;  $V$  – объем воды, дм<sup>3</sup>.

Рассчитаем молярную массу эквивалента карбоната натрия путем деления молекулярной массы его на валентность натрия и число атомов натрия:

$$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{n} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль};$$

$$Ж = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V} \Rightarrow M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = Ж \cdot M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V;$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,0 \cdot 53 \cdot 20 = 2120 \text{ мг} = 2,12 \text{ г}.$$

Пример 5. К 200 дм<sup>3</sup> жесткой воды добавили 25,9 кг гидроксида кальция. На сколько миллимоль-эквивалентов понизилась карбонатная жесткость?

Решение. Жесткость воды измеряется количеством миллимоль-эквивалентов (ммоль · экв) ионов кальция и магния в дм<sup>3</sup> воды. Молярная масса эквивалента гидроксида кальция равна половине молекулярной массы:  $72 : 2 = 37$  г/моль. Воспользуемся формулой для определения жесткости воды и рассчитаем, на сколько она понизилась при добавлении гидроксида кальция:

$$Ж = \frac{m[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{M_{\text{экв}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot V} = \frac{25900}{37 \cdot 250} = 2,8 \text{ ммоль} \cdot \text{экв/ дм}^3.$$

Жесткость воды понизилась на 2,8 ммоль · экв/ дм<sup>3</sup>.



## Вопросы для самоподготовки

1. Чем обусловлена жёсткость природной воды?
2. Как количественно выражают жёсткость воды?
3. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткость воды?
4. Почему карбонатную жёсткость воды иначе называют временной жесткостью? Ответ мотивируйте с помощью уравнения реакции.
5. Чем обусловлена некарбонатная жесткость воды? Почему ее иначе называют постоянной жесткостью?
6. Какая вода называется мягкой, средней жесткости, жесткой? Вода какой жесткости пригодна для использования в пищевой промышленности?
7. Какие методы применяются для умягчения воды?
8. Какая реакция будет протекать при кипячении воды, содержащей гидрокарбонат магния?
9. В чем состоит сущность реagentного метода?
10. Можно ли добавлением к воде гидроксида кальция устранить жесткость: а) карбонатную; б) некарбонатную?
11. Вычислите карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды, в  $100 \text{ см}^3$  которой содержится  $22,0 \text{ г}$  гидрокарбоната магния и  $13,6 \text{ г}$  сульфата кальция. Пригодна ли вода такой жесткости для пищевых технологий?
12. Масса осадка, выпавшего после кипячения  $345 \text{ см}^3$  воды, содержащей гидрокарбонат кальция, равна  $32 \text{ мг}$ . Определите карбонатную жесткость воды.

## Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- классификацию по видам жесткости воды;
- единицы измерения жесткости воды;
- методы устранения жесткости.

*Уметь*:

- рассчитать жёсткость воды по формулам;
- экспериментально определить жесткость воды;
- экспериментально устранить жесткость воды.

## Задания

1. Сколько граммов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  надо прибавить к  $500 \text{ дм}^3$  воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную  $5 \text{ ммоль} \cdot \text{экв}/ \text{дм}^3$ ?
2. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в  $200 \text{ см}^3$  воды, требуется  $15 \text{ см}^3$   $0,08 \text{ н}$  раствора  $\text{HCl}$ .
4. В  $1 \text{ дм}^3$  воды содержится  $36,47 \text{ мг}$  ионов магния и  $50,1 \text{ мг}$  ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?
5. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость  $7 \text{ ммоль} \cdot \text{экв}/ \text{дм}^3$ . Сколько граммов сульфата магния содержится в  $300 \text{ дм}^3$  этой воды?
6. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна  $4 \text{ ммоль} \cdot \text{экв}/ \text{дм}^3$ . Сколько  $0,1 \text{ н}$  раствора  $\text{HCl}$  потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в  $75 \text{ см}^3$  этой воды?
7. В  $1 \text{ м}^3$  воды содержится  $140 \text{ г}$  сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды.
8. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость  $3,5 \text{ ммоль} \cdot \text{экв}/ \text{дм}^3$ . Сколько граммов гидрокарбоната магния содержится в  $200 \text{ дм}^3$  этой воды?
9. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к  $50 \text{ дм}^3$  воды потребовалось прибавить  $21,2 \text{ г}$  карбоната натрия?
10. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.

## 19. p-ЭЛЕМЕНТЫ (...ns<sup>2</sup>np<sup>1-6</sup>)

### Учебная программа раздела

*Общая характеристика группы. Азот в природе. Его получение, свойства, применение. Фосфор в природе. Его получение, свойства, применение. Сера, нахождение в природе, свойства, применение.*

## Краткие теоретические сведения

К семейству р-элементов относятся 30 элементов, находящихся в подгруппах IIIA-VIIA. Общим для них является заполнение электронами р-подуровней внешнего энергетического уровня их атомов.

Электронная структура атомов р-элементов в пределах каждого периода отличается числом электронов на р-подуровне изменяющимся от 1 до 6. Это, наряду с изменением заряда ядра атомов, является главной причиной изменения свойств элементов, находящихся в одном периоде.

В периодах атомные и ионные радиусы р-элементов, по мере увеличения заряда ядра атома, уменьшаются, энергия ионизации и сродство к электрону, как правило, возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная способность элементов и неметаллические свойства усиливаются.

В периоде слева направо падает способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, равным номеру группы. Наоборот, склонность к образованию отрицательных ионов возрастает.

Электронная структура внешних энергетических уровней всех элементов каждой главной подгруппы одинакова. Поэтому свойства элементов в пределах каждой подгруппы близки – все они являются аналогами.

В группах с увеличением заряда ядра радиусы атомов и одноподтипных ионов, в общем, увеличиваются. Энергия ионизации уменьшается. Это уменьшение связано с тем, что по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядра электронами этих оболочек. В группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

На свойства элементов и их соединений значительное влияние также оказывает строение электронного слоя, предшествующего внешнему. У атомов элементов второго периода этот слой ( $1s^2$ ) компактен, состоит всего из двух электронов, у элементов третьего периода – из 8, а у элементов других периодов – из 18. Кроме того, у атомов элементов третьего и последующих периодов появляются свободные d-орбитали, на которые могут переходить электроны с р-оболочки при возбуждении атомов. Поэтому свойства р-элементов второго периода имеют и отличия, причем в отдельных случаях

весьма значительные. Наибольшие отличия ярко проявляются у бора, углерода и, особенно, азота.

У атомов элементов третьего периода, в отличие от атомов p-элементов четвертого периода, d-орбитали 3d-оболочки заполнены не полностью. Это тоже обуславливает отличия их свойств от свойств элементов четвертого и последующих периодов.

У атомов элементов 4, 5 и 6 периодов одинаковое строение и внешних, и предшествующих им электронных слоев. Поэтому в подгруппе сходство свойств этих элементов наибольшее. Однако и здесь есть отличие. Элементы шестого периода располагаются в периодической системе после лантана и, следовательно, испытывают лантаноидное сжатие. Это приводит к тому, что энергия внешних электронов s-оболочки атомов шестого периода понижается и поэтому характерные положительные степени окисления элементов меньше, чем для остальных.

p-Элементы образуют двухатомные молекулы  $\text{Э}_2$ , различающиеся по устойчивости. Сравнительно более устойчивы молекулы элементов второго периода ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$ ). При переходе от IIIA подгруппы к VA устойчивость  $\text{Э}_2$  растет, а затем при переходе к VIIA подгруппе – понижается. В группе при движении вниз прочность связи Э – Э уменьшается.

Часть p-элементов второго периода (N, O, F) обладают ярко выраженной способностью участвовать в образовании водородных связей. У элементов третьего периода эта склонность выражена значительно слабее, а у элементов последующих периодов ее практически нет.

При переходе вниз по группе склонность атомов элементов образовывать комплексные соединения увеличивается и повышаются координационные числа. Так, p-элементы второго периода имеют в соединениях координационные числа 2, 3, 4, а p-элементы последующих периодов могут иметь координационные числа 5, 6, 7, 8.

Большинство p-элементов относится к неметаллам. В отличие от s-элементов подгрупп IA и IIA, некоторые p-элементы в природе встречаются в виде простых веществ.

Физические свойства простых веществ p-элементов сильно различаются. По группам и периодам они изменяются немонотонно, и не всегда характер изменений можно связать со строением электронных оболочек атомов.

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что у *p*-элементов различия в свойствах соседних по подгруппе или периоду элементов выражены значительно сильнее, чем у *s*-элементов.

Все *p*-элементы и, в особенности, *p*-элементы второго и третьего периодов образуют многочисленные соединения между собой и с другими элементами. Большая часть из известных сегодня химических соединений – это соединения *p*-элементов. Пять *p*-элементов (*C*, *N*, *P*, *O* и *S*) являются органогенами и составляют основу живых систем.

### Примеры решения задач

Пример 1. Дайте общую характеристику *p*-элементов, основываясь на их положении в таблице Д. И. Менделеева.

Решение. На внешнем энергетическом уровне у *p*-элементов находится по 2 *s*-электрона и от 1 до 6 *p*-электронов. Количество *p*-электронов возрастает по периодам слева направо. С увеличением порядкового номера (заряда ядра атомов), уменьшается радиус и металлические (основные) свойства, нарастают неметаллические (кислотные). По группам сверху вниз у *p*-элементов увеличивается радиус атомов за счет увеличения числа энергетических уровней, постепенное ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств. Условная граница между элементами с ярко выраженными металлическими и неметаллическими свойствами находится на диагонали, проведенной из верхнего левого угла в нижний правый угол таблицы Д. И. Менделеева.

Металлические *p*-элементы обладают способностью к отдаче валентных электронов и проявляют положительные степени окисления, являясь восстановителями во многих химических реакциях.

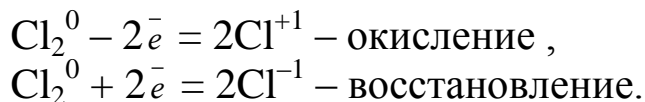
Неметаллические *p*-элементы имеют тенденцию к присоединению электронов до завершения внешнего валентного энергетического уровня, проявляют отрицательные степени окисления и в химических реакциях являются окислителями.

Пример 2. Почему хлор способен к реакциям самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений напишите реакцию растворения хлора в гидроксиде натрия.

Решение. Степень окисления хлора в молекуле равна нулю, т. е. имеет промежуточное значение между (-1) и (+1, +3, +5, +7) в соедине-

ниях. Поэтому один атом хлора в молекуле присоединяет к себе электрон от другого атома, другой отдает. В результате один атом хлора окисляется (степень окисления повышается), а другой восстанавливается (степень окисления понижается). Распишем электронные уравнения и на их основе уравнения реакций.

Электронные уравнения:



Уравнение реакции растворения хлора в щелочи:

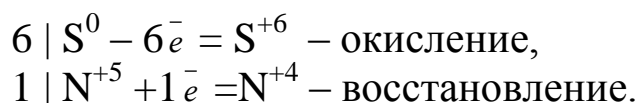


Пример 3. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой, учитывая, что сера окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

Решение. Определим, какие вещества могут образовываться в результате реакции. Сера в своих соединениях проявляет следующие степени окисления: (-2, +2, +4, +6). Максимальная степень окисления (+6), она реализуется в следующих соединениях: серной кислоте, триоксиде серы и сульфатах. В кислой среде образуется серная кислота.

Для азота характерны степени окисления (-3, +1, +2, +3, +4, +5). В азотной кислоте степень окисления равна (+5), а так как азот восстанавливается минимально, то он принимает один электрон и приобретает степень окисления (+4). Устойчивым соединением азота с такой степенью окисления является  $\text{NO}_2$ .

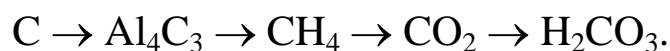
Электронные уравнения:



Уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой



Пример 4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



При каких превращениях происходят окислительно-восстановительные реакции?

Решение. Уравнения реакций:

1.  $3\text{C} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{C}_3$ .
2.  $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$ .
3.  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .
4.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ .

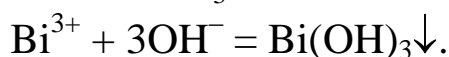
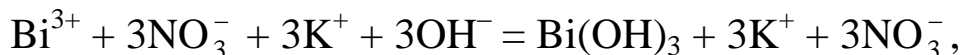
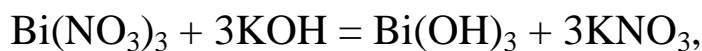
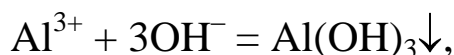
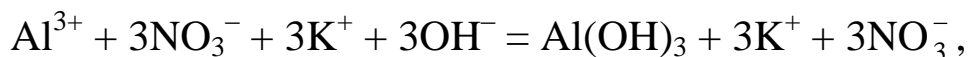
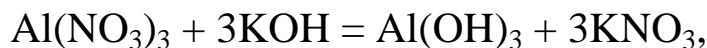
Определим степени окисления углерода в соединениях:

$\text{C} - (0)$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3 - (-4)$ ,  $\text{CH}_4 - (-4)$ ,  $\text{CO}_2 - (+4)$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3 - (+4)$ .

Степень окисления углерода изменяется в реакциях 1 и 3, следовательно, они являются окислительно-восстановительными.

Пример 5. К раствору, содержащему нитраты алюминия и висмута, добавили избыток раствора гидроксида калия. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Какое вещество находится в осадке?

Решение. Степень окисления алюминия и висмута в нитратах равна (+3). При действии гидроксида калия протекают реакции:



В результате реакций образуются нерастворимые гидроксиды алюминия и висмута. Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и при избытке раствора гидроксида калия растворяется в нем с образованием хорошо растворимого тетрагидроксиалюмината калия:



Гидроксид висмута амфотерными свойствами не обладает и при добавлении избытка щелочи остается в осадке.

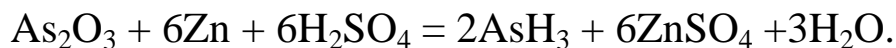
Пример 6. В каком газообразном соединении мышьяк проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций.

1. Получение этого соединения при взаимодействии мышьяка с водородом в момент выделения.

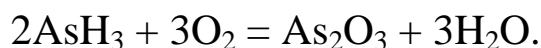
2. При взаимодействии этого соединения с кислородом.

Решение. Низшая степень окисления мышьяка (–3). Гидрид мышьяка, или арсин –  $\text{AsH}_3$ , представляет собой газ, в котором мышьяк проявляет свою низшую степень окисления.

1. Реакция образования  $\text{AsH}_3$  при взаимодействии  $\text{As}_2\text{O}_3$  с водородом:



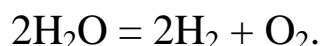
2. Реакция взаимодействия  $\text{AsH}_3$  с кислородом:



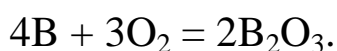
Пример 7. Какие реакции нужно провести, имея бор и воду, чтобы получить борную кислоту?

Решение. Непосредственным взаимодействием бора с водой борную кислоту получить нельзя, так как вода не растворяет бор. Поэтому борная кислота получается по следующим стадиям:

1. Электролиз воды:



3. Сжигание бора в кислороде при  $700^\circ\text{C}$ :



3. Растворение оксида бора в воде с образованием борной кислоты:



Пример 8. Напишите формулы и назовите оксиды азота, укажите степени окисления азота в каждом из них. Какой из этих оксидов более сильный окислитель? На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции, учитывая, что азот приобретает минимальную степень окисления:



Решение.

Формула	Наименование оксида	Степень окисления N
$\text{N}_2\text{O}$	оксид азота(I)	+1
$\text{NO}$	оксид азота(II)	+2
$\text{N}_2\text{O}_3$	оксид азота(III)	+3
$\text{NO}_2$	оксид азота(IV)	+4
$\text{N}_2\text{O}_5$	оксид азота(V)	+5

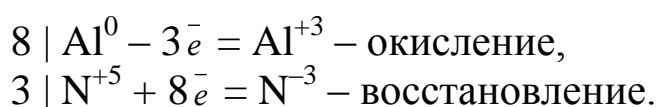


Наиболее сильным окислителем является оксид азота(V), так как в этом соединении азот имеет максимальную степень окисления.

Определим, какие вещества образуются в результате реакции, приведенной в условии задачи. Минимальная степень окисления азота равна (-3). Она реализуется в аммиаке и ионе аммония  $\text{NH}_4^+$ . Среда щелочная, следовательно, образуется аммиак:



Составим электронные уравнения:



С учетом коэффициентов, уравнение реакции будет иметь вид



### Вопросы для самоподготовки

1. Какие элементы относятся к семейству р-элементов, что общего в электронной структуре их атомов?
2. Как изменяются энергия ионизации, электроотрицательность, неметаллические свойства р-элементов в периоде с увеличением порядкового номера?
3. Какие из р-элементов способны образовывать водородные связи?
4. Назовите р-элементы, являющиеся органогенами и составляющими основу живых систем.
5. Какую положительную и отрицательную степень окисления проявляют галогены? Приведите примеры соединений галогенов с отрицательной степенью окисления.
6. Какое вещество проявляет более сильное окислительное свойство:  $\text{KClO}$ ,  $\text{KClO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ?
7. В виде каких простых веществ встречается кислород в природе?
8. Почему оксиды  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  не горят в кислороде?
9. Кислород образует основные, амфотерные и кислотные оксиды. Перечислите известные вам амфотерные оксиды и напишите уравнения реакций, подтверждающие их амфотерность.
10. В какой степени окисления сера может быть только окислителем, только восстановителем? Напишите соответствующие элек-

тронные формулы.

11. На основании положения элемента в периодической системе определите, у какого р-элемента более выражены неметаллические свойства: а) у серы или теллура; б) у серы или кремния?

12. Чем различаются по строению молекулы кислорода и азота? Почему азот инертен, а кислород – хороший окислитель?

13. Как в природе происходит обогащение почвы азотом?

14. Какая кислота соответствует оксиду фосфора(V)?

15. Почему фосфор не встречается в природе в свободном состоянии?

16. Почему фосфоритную муку вносят обычно в почву с повышенной кислотностью, а суперфосфат – в любую? Как опытным путем их различить?

17. Почему в образовании химических связей участвуют обычно четыре электрона атома углерода, хотя на р-орбитали у него имеется только два неспаренных электрона?

18. Какие простые вещества образует элемент углерод? Чем различаются их структуры?

19. Напишите формулы известных водородных соединений кремния. В чем их сходство и различие с водородными соединениями углерода?

20. Почему фтор в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления (-1), а стоящий ниже в группе галогенов хлор от (-1) до (+7)?

21. Назовите р-элементы, проявляющие металлические свойства, амфотерные свойства?

22. Какое место среди других элементов занимает алюминий по распространенности в природе?

23. Какие степени окисления в соединениях характерны для олова и свинца?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- природные руды, содержащие элементы;
- методы получения;
- закономерности изменения свойств в периодах и группах;
- физические и химические свойства элементов;

- соединения элементов и их свойства.

**Уметь:**

- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов;
- сопоставлять кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений;
- предсказывать возможности протекания реакций различных типов и составлять их уравнения.

### Задания

1. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:  $Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al(NO_3)_3$ .

2. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) алюминия с раствором щелочи; б) бора с концентрированной азотной кислотой.

3. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:  $B \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7 \rightarrow H_3BO_3$ . Уравнение окислительно-восстановительной реакции составьте на основании электронных уравнений.

4. Чем можно объяснить восстановительные свойства соединений олова (+2) и окислительные свинца (+4)? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций: а)  $SnCl_2$  с  $HgCl_2$ ; б)  $PbO_2$  с  $HCl_{конц}$ .

5. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакции: а) карбида алюминия с водой; б) силицида магния с хлороводородной (соляной) кислотой. Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными? Почему?

6. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции фосфора с азотной кислотой, учитывая, что фосфор окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

7. Почему атомы большинства р-элементов способны к реакциям диспропорционирования (самоокисления – самовосстановления)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения серы в концентрированном растворе щелочи. Один из продуктов содержит серу в степени окисления (+4).

8. Как проявляет себя сероводород в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? Составьте электронные и моле-

кулярные уравнения реакций взаимодействия раствора сероводорода: а) с хлором; б) с кислородом.

9. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций  $\text{HNO}_2$ : а) с бромной водой; б) с  $\text{HJ}$ .

10. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота? Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с магнием и концентрированной – с медью. Укажите окислитель и восстановитель.

11. В каком газообразном соединении азот проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций получения этого соединения: а) при взаимодействии хлорида аммония с гидроксидом кальция; б) разложением нитрида магния водой.

12. Какую степень окисления проявляют мышьяк, сурьма и висмут? Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) мышьяка с концентрированной азотной кислотой; б) висмута с концентрированной серной кислотой.

13. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции, происходящей при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия. К какому типу окислительно-восстановительных процессов относится данная реакция?

14. Чем существенно отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислот? Что является окислителем в первом случае, что – в двух других. Приведите примеры.

15. Какие из солей угольной кислоты имеют наибольшее промышленное применение? Как получить соду, исходя из металлического натрия хлороводородной (соляной) кислоты, мрамора и воды? Почему в растворе соды лакмус приобретает синий цвет? Ответ подтвердите составлением уравнений соответствующих реакций.

16. Какие орбитали предоставляет для донорно-акцепторного взаимодействия ион алюминия в комплексе  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ? Какова геометрическая структура данного комплекса?

17. Почему бериллий устойчив, а кальций неустойчив на воздухе?

## 21. d-ЭЛЕМЕНТЫ (... $(n - 1)d^{1-10}ns^{0-2}$ )

### Учебная программа раздела

*Общая характеристика d-элементов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Соединения.*

### Краткие теоретические сведения

К d-элементам относятся элементы побочных подгрупп периодической системы, находящиеся в больших периодах между s- и p-элементами. Поэтому эти элементы называют *переходными*.

В атомах d-элементов с увеличением заряда ядра электронами заполняются орбитали не внешнего слоя n, а ему предшествующего (n-1). При этом валентными электронами являются электроны, находящиеся на энергетически близких ns- и (n-1) d-орбиталях. Повышенной устойчивостью к химическим превращениям обладают элементы, атомы которых имеют d-орбитали полностью ненасыщенные ( $d^0$ ), наполовину насыщенные ( $d^5$ ) и насыщенные ( $d^{10}$ ).

*Для переходных d-элементов характерен широкий диапазон свойств.* Однако, несмотря на все свое многообразие, они обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от непереходных элементов (s- и p-элементов). Остановимся на наиболее важных из этих различий.

*Переходные d-элементы являются типичными металлами.* Все они (кроме ртути Hg) находятся в твердом агрегатном состоянии, обладают значительной твердостью, прочностью, пластичностью, относительно высокими температурами плавления и кипения, высокой электропроводностью и теплопроводностью.

У переходных элементов в пределах одного периода возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением структуры внешнего электронного слоя (электронами заполняется слой, предшествующий внешнему). В связи с этим химические свойства этих элементов изменяются в периоде хотя и закономерно, но значительно менее резко, чем у элементов главных подгрупп.

Изменение радиусов атомов по периоду у d-элементов более плавное, чем у переходных элементов. В подгруппах радиусы атомов d-Элементов, в общем, увеличиваются. Однако это увеличение, в основном, заметно при переходе от элемента четвертого периода к

элементу пятого периода. Радиусы соответствующих d-элементов пятого и шестого периодов примерно одинаковы. Это связано с так называемым *лантаноидным сжатием* (уменьшение атомных радиусов в ряду *Ce-Lu* из-за последовательного возрастания заряда ядра и его действия на внешние электроны при заполнении электронами третьей снаружи f-орбитали и неизменном общем числе электронных слоев).

Для переходных d-элементов характерен более широкий набор степеней окисления и, как следствие этого, изменение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств их соединений в более широких пределах. Наименьшую степень окисления +2 проявляют практически все d-элементы. Высшая степень окисления большинства d-элементов соответствует номеру группы периодической системы, где они расположены.

Характерной особенностью d-элементов является то, что с увеличением заряда ядра у них значение устойчивой степени окисления по подгруппе возрастает, а по периоду – падает. Это обусловлено, соответственно, более эффективным экранированием валентных электронов от воздействия положительного заряда ядра и эффектом d-сжатия.

В низших степенях окисления d-элементы проявляют свойства металлов. С увеличением порядкового номера в подгруппах металлические свойства d-элементов закономерно ослабевают, а окислительные свойства усиливаются. Катионные формы низших степеней окисления в растворах характеризуются основными и восстановительными свойствами.

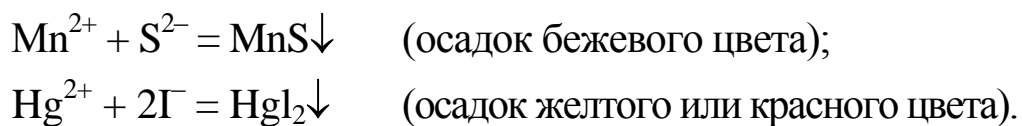
d-Элементы с высшей степенью окисления в растворах образуют кислородсодержащие анионы, проявляющие кислотные и окислительные свойства.

В промежуточной степени окисления d-элементы проявляют амфотерные свойства.

Отмеченным выше общим закономерностям не подчиняются элементы подгруппы скандия и цинка. Первые (расположены рядом с подгруппой кальция) по своим свойствам напоминают щелочноземельные металлы. В подгруппе цинка (расположена рядом с подгруппой галлия) одновременно с признаками d-элементов проявляются свойства и закономерности, характерные для p-элементов.

Соединения переходных d-элементов гораздо чаще бывают окрашены, чем соединения непереходных элементов. Окраска этих со-

единений обусловлена, как правило, электронными d-d-переходами. Наличие окраски у соединений d-элементов позволяет качественно определять наличие в растворе тех или иных ионов. Например, хорошо известны реакции, используемые для определения в растворе ионов  $Mn^{2+}$  и  $Hg^{2+}$ :



*Химическая активность переходных d-элементов ниже активности непереходных элементов.* Простые вещества, образованные этими элементами, являются металлами. На воздухе они покрыты защитными пленками оксида. Наиболее прочные пленки – у ниобия и тантала, малопрочные – у цинка, марганца и железа. При нагревании все d-элементы энергично взаимодействуют с галогенами, серой, азотом, при сплавлении – с кремнием, бором, углеродом.

Отметим, что 3d-элементы характеризуются большим разнообразием степеней окисления, и химические свойства этих элементов существенно отличаются от свойств 4d- и 5d-элементов. Для них характерны соединения в низших степенях окисления элемента и окислительно-восстановительные реакции. В высших степенях окисления свойства 3d-элементов близки к свойствам непереходных элементов данной группы.

Переходные d-элементы могут взаимодействовать между собой, образуя при этом твердые растворы или интерметаллические соединения (например,  $Cu_3Au$ ,  $FeCo$ ,  $Ni_3Al$  и т. д.).

Для d-элементов характерны нестехиометрические соединения (соединения переменного состава).

Тяжелые переходные d-элементы (4d- и 5d-элементы) менее химически активны. Для них нехарактерны низкие степени окисления (устойчивы высшие степени окисления). Они образуют *кластерные соединения*, в которых наряду с обычными ковалентными связями имеют место связи металл-металл.

Растворимые в воде соли d-элементов подвергаются значительному гидролизу.

Как правило, d-элементы (кроме d-элементов 1–3 групп) не дают бинарных соединений определенного состава с водородом. Эти соединения, в большинстве случаев, можно рассматривать как фазы внедрения.

Переходные d-элементы образуют многочисленные и разнообразные комплексные соединения. *Комплексообразующие способности d-элементов обычно значительно выше, чем у непереходных элементов.* Это, прежде всего, объясняется возможностями d-элементов быть как донорами, так и акцепторами пары электронов, образующей координационную связь.

Наиболее распространенным является координационное число шесть ( $sp^3d^2$  – гибридизация). Для однотипных соединений вдоль периода, по мере уменьшения числа вакантных d-орбиталей комплексообразователя, координационные числа уменьшаются. Для элементов подгруппы 1Б в степени окисления (+1) координационное число равно 2.

Устойчивость комплексных соединений, по мере уменьшения ионных радиусов комплексообразователя (при прочих равных условиях), повышается. Высокочarged ионы d-элементов дают более прочные комплексы, но они менее разнообразны. Наибольшее число различных комплексных соединений 3d-элементы дают в степени окисления (+2) и (+3), 4d- и 5d-элементы – в степени окисления (+3) и (+4).

Суммарный кларк d-элементов в земной коре ~5 %. Основную долю в нем составляют железо (~4,7%), титан (~0,6%) и марганец (~0,1%).

Из десяти металлов, жизненно необходимых для живого организма и получивших название «металлы жизни» (Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, Co), шесть – d-элементы. *К биогенным элементам относятся титан Ti, ванадий V, хром Cr, никель Ni, серебро Ag, кадмий Cd и ртуть Hg.*

Важнейшими природными соединениями d-элементов являются их сульфиды и оксиды.

В свободном состоянии d-элементы получают, в основном, восстановлением их оксидов или разложением малопрочных соединений этих элементов (галогенидов, карбониллов, оксалатов и др.).

### Примеры решения задач

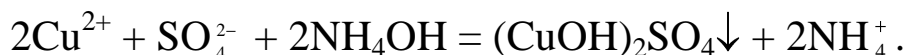
Пример 1. При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору сульфата меди образующийся вначале осадок основной меди растворяется. Составьте ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.



Решение. Из нормальной соли  $\text{CuSO}_4$  можно получить единственную основную соль  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  (медь(II) гидроксид сульфат). Следовательно, вначале протекает следующая реакция:



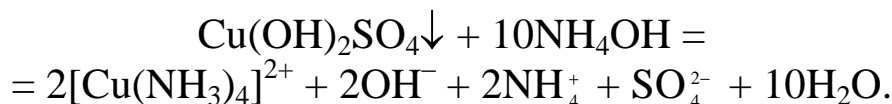
В сокращенной ионной форме уравнение имеет вид



При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется, так как образуется растворимое комплексное соединение. Уравнение реакции в молекулярной форме:

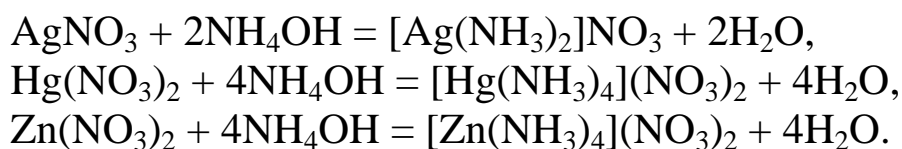


Ионно-молекулярное уравнение реакции:

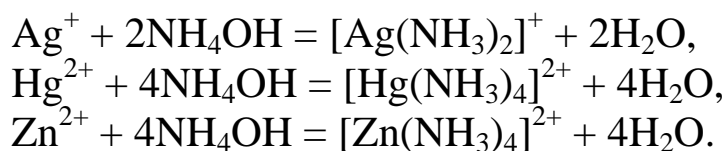


Пример 2. К какому классу соединений относятся вещества, получаемые при действии избытка раствора аммиака на растворы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. При действии избытка раствора аммиака на растворы приведенных в условии задачи солей протекают следующие реакции:



Уравнения реакций в сокращенной ионной форме:



При действии избытка аммиака образуются соединения:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ,  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , которые относятся к классу комплексных соединений.

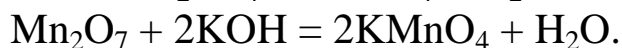
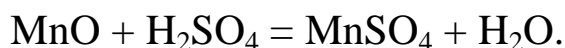
Пример 3. Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов

марганца при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца(II) с серной кислотой и оксида марганца(III) с гидроксидом калия.

Решение. В соединениях марганец проявляет пять степеней окисления – (+2, +3, +4, +6, +7), но образует всего четыре простых устойчивых оксида:  $MnO$  – оксид марганца(II),  $Mn_2O_3$  – оксид марганца(III),  $MnO_2$  – оксид марганца(IV) и  $Mn_2O_7$  – оксид марганца(VII). Первые два оксида  $MnO$  и  $Mn_2O_3$  обладают основными свойствами.

Оксид марганца(IV) амфотерен со слабо выраженными кислотными и основными свойствами. Высший оксид марганца  $Mn_2O_7$  является типичным кислотным оксидом. Триоксид марганца, отвечающий степени окисления (+6), не получен.

Напишем уравнения реакций, необходимых по условию задачи:

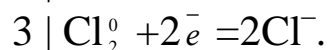
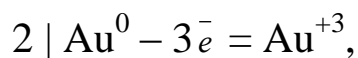


Пример 4. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций растворения золота в царской водке и взаимодействия вольфрама с хлором. Золото окисляется до степени окисления (+3), а вольфрам – до максимальной.

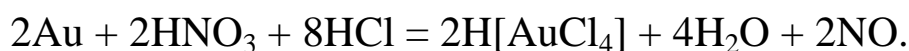
Решение. Царская водка – это смесь одного объема азотной и трех – четырех объемов концентрированной соляной кислоты. При смешивании кислот образуется хлор в момент выделения, который и окисляет золото:



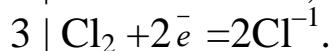
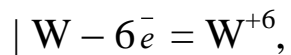
Электронные уравнения:



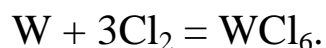
Молекулярное уравнение реакции:



Максимальная степень окисления вольфрама, как элемента шестой группы, равна (+6). Хлор в данной задаче выступает в роли окислителя и, присоединив электроны, приобретает степень окисления (-1). На основе вышеизложенного составим электронные уравнения:



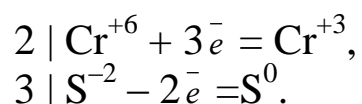
Уравнение реакции имеет вид



Пример 5. Через подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия пропустили газообразный сероводород. Через некоторое время оранжевая окраска перешла в зеленую и одновременно жидкость стала мутной. Составьте молекулярное и электронное уравнения происходящей реакции, учитывая минимальное окисление сероводорода.

Решение. Оранжевая окраска исходного раствора обусловлена ионами  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Зеленый цвет после пропускания сероводорода сообщают ионы  $\text{Cr}^{3+}$ .

Следовательно, хром (+6) восстанавливается до хрома (+3). В сероводороде степень окисления серы равна (-2). Минимальное окисление сероводорода означает, что сера (-2) отдает минимальное число электронов и приобретает степень окисления, равную нулю. Составим электронные уравнения:

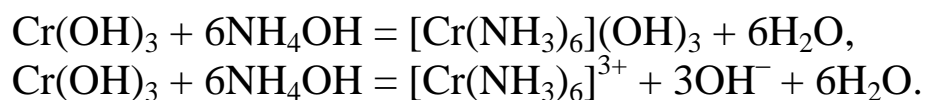
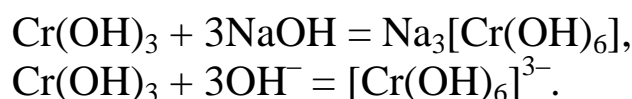
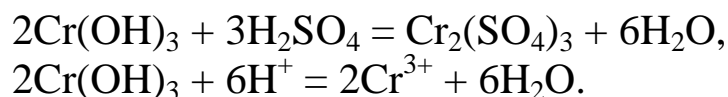


На основании электронных уравнений составим молекулярное уравнение реакции

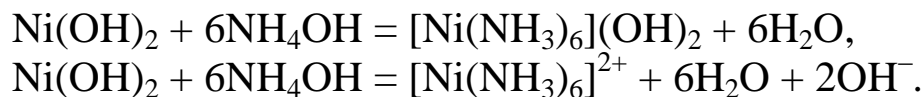
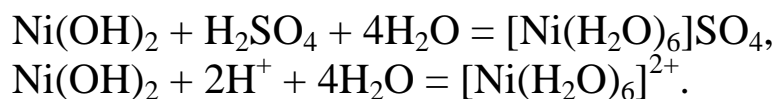


Пример 6. На гидроксиды хрома(III) и никеля(II) подействовали избытком раствора серной кислоты, едкого натрия и аммиака. Какие соединения хрома и никеля образуются в каждом из этих случаев? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. Гидроксид хрома(III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  является амфотерным основанием. Поэтому он взаимодействует и с кислотами, и с гидроксидами:



Гидроксид никеля(II) обладает только основными свойствами и с едким натрием не взаимодействует. В серной кислоте и аммиаке он растворяется с образованием комплексных соединений:



Пример 7. Как получить берлинскую лазурь, имея в качестве исходных веществ железный купорос, азотную кислоту и цианистый калий? Напишите молекулярное и ионные уравнения реакций, приводящих к образованию берлинской лазури из указанных веществ.

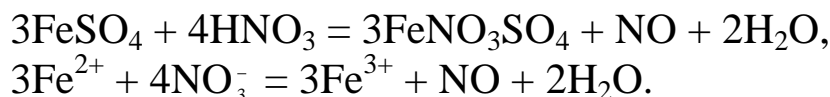
Решение. В состав берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  входит железо в степени окисления (+2) и (+3).

Последовательность операций.

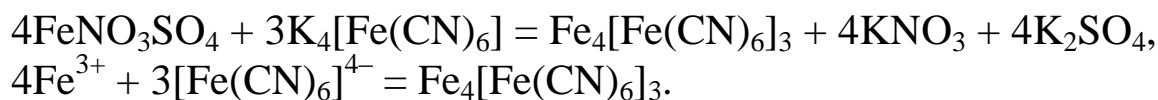
Делим железный купорос  $\text{FeSO}_4$  на две части, к первой прибавляем избыток раствора цианистого калия:



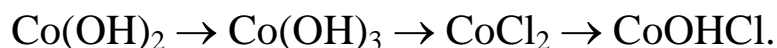
Ко второй части приливаем раствор азотной кислоты для окисления железа от (+2) до (+3):



Слив оба раствора, получим не растворимый в воде осадок берлинской лазури:

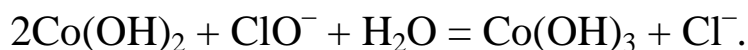


Пример 8. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, которые необходимо провести для осуществления следующих превращений:

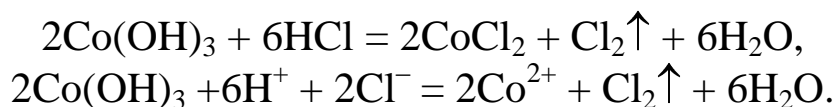


Решение. Окисление гидроксида кобальта(II) гипохлоритом натрия:

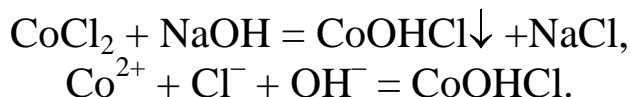




При действии кислот на  $\text{Co}(\text{OH})_3$  получаются соли кобальта(II), а не кобальта(III):



При действии щелочи на раствор соли кобальта(II) при комнатной температуре выпадает осадок основной соли:

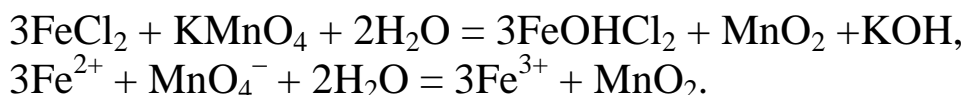


Пример 9. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества:  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ ;  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Составьте уравнения реакций.

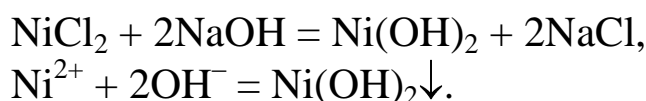
Решение. Указанные пары могут существовать совместно, если между ними не будут протекать окислительно-восстановительные реакции или реакции обмена.

Степень окисления железа в  $\text{FeCl}_2$ , равная (+2), – промежуточная, а марганца в  $\text{KMnO}_4$ , равная (+7), – высшая. Следовательно, эти вещества будут взаимодействовать, причем  $\text{KMnO}_4$  – окислитель, а  $\text{FeCl}_2$  – восстановитель.

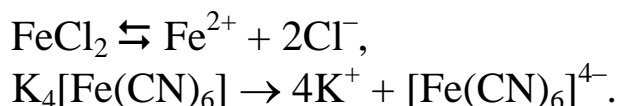
Напишем реакции:



Раствор хлорида никеля содержит только ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ . Гидроксид натрия также полностью диссоциирует в растворе на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При смешивании растворов  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaOH}$  ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  связываются друг с другом и образуют не растворимый в воде гидроксид никеля(II):



В водном растворе  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  диссоциируют по уравнениям:

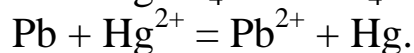
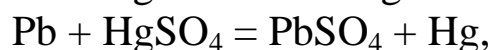
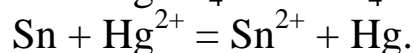
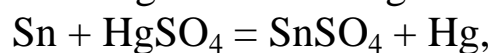
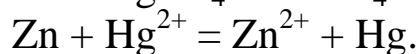
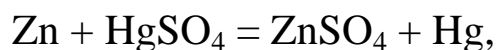


При смешивании растворов никакие комбинации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  не приводят к образованию малорастворимого, летучего или слабодиссоциирующего вещества. Следовательно, никакой реакции не происходит.

Итак, в растворе могут существовать совместно только  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Пример 10. Металлическая ртуть часто содержит примеси так называемых “неблагородных” металлов – цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть взбалтывают в насыщенном растворе сульфата ртути. На чем основан такой способ очистки ртути? Выразите происходящие реакции уравнениями.

Решение. Цинк, олово и свинец стоят в ряду напряжений левее ртути. Поэтому они вытесняют ртуть из растворов ее солей. Составим молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций:



### Вопросы для самоподготовки

1. Почему d-элементы называют переходными?
2. Почему для d-элементов характерен более широкий набор степеней окисления и изменение в широких пределах кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств?
3. Как изменяются кислотно-основные свойства соединений d-элементов с повышением степени окисления?
4. Почему соединения d-элементов часто имеют окраску, и чем она обусловлена?
5. Чем объясняется способность d-элементов образовывать многочисленные и разнообразные комплексные соединения?
6. Назовите жизненно необходимые для живого организма d-элементы и биогенные металлы.
7. В чем отличие электронных структур и свойств элементов главных и побочных подгрупп?
8. Какие степени окисления характерны для хрома? Какие свой-

ства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения Cr(III) и Cr(VI)?

9. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия ( $K_2Cr_2O_7$ ) добавили раствор железного купороса ( $FeSO_4$ ). Напишите уравнение происходящей реакции.

10. В какой среде протекает реакция между перманганатом калия ( $KMnO_4$ ) и восстановителем, если раствор: а) приобрел зеленую окраску; б) стал бесцветным; в) окрасился в бурый цвет?

11. В каком виде железо встречается в природе? Назовите важнейшие минералы железа. Как получают железо из руд?

12. В чем сходство и различие в химическом поведении железа, кобальта и никеля? Какие степени окисления характерны для них в соединениях?

13. Какие оксиды и гидроксиды образует железо?

14. Какие степени окисления наиболее устойчивы для меди, серебра и золота?

15. Напишите реакции взаимодействия меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой, серебра с концентрированной горячей серной кислотой и золота с концентрированной селеновой кислотой при нагревании.

16. Докажите с помощью химических реакций амфотерные свойства оксида и гидроксида цинка.

17. Напишите уравнения реакций, протекающих при добавлении к раствору, содержащему ионы цинка: а) избытка щелочи; б) избытка гидроксида аммония. К какому классу соединений относятся полученные вещества?

### Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- природные руды, содержащие элементы;
- методы получения;
- закономерности изменения свойств в периодах и группах;
- физические и химические свойства элементов;
- соединения элементов и их свойства.

### Уметь:

- составлять электронные и электронно-графические формулы элементов;
- сопоставлять кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений;
- предсказывать возможности протекания реакций различных типов и составлять их уравнения.

### Задания

1. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

2. Можно ли получить железо восстановлением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алюминием при 298 К?

3. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:  $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$ :

4. При постепенном прибавлении раствора  $\text{KJ}$  к раствору  $\text{AgNO}_3$  образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

5. При растворении в воде соли  $\text{ZnSO}_4$  какой продукт гидролиза будет основным  $\text{ZnOH}^+$  или  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ?

6. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке  $\text{KCN}$ . Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

7. При растворении титана в концентрированной серной кислоте последняя восстанавливается минимально, а титан переходит в катион с максимальной степенью окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

8. В каком растворе можно растворить золото? Напишите уравнение реакции.

9. Можно ли получить хром восстановлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  водородом с образованием с образованием водяного пара при стандартном состоянии всех веществ и температуре 298 К? При каких температурах этот процесс может протекать самопроизвольно?



10. Ванадий получают алюмотермически или кальцийтермически восстановлением оксида ванадия (V)  $V_2O_5$ . Последний легко растворяется в щелочах с образованием метаванадатов. Напишите уравнения соответствующих реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

11. Азотная кислота окисляет ванадий до метаванадиевой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

12. При внесении цинка в подкисленный серной кислотой раствор метаванадата аммония  $NH_4VO_3$  желтая окраска постепенно переходит в фиолетовую за счет образования сульфата ванадия (+2). Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

13. Хромит калия окисляется бромом в щелочной среде. Зеленая окраска раствора переходит в желтую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции. Какие ионы обуславливают начальную и конечную окраску раствора?

14. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения молибдена в азотной кислоте; б) растворения вольфрама в щелочи в присутствии кислорода. Учтите, что молибден и вольфрам приобретают высшую степень окисления.

15. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:  $Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3$ . Уравнение окислительно-восстановительной реакции напишите на основании электронных уравнений.

16. Марганец азотной кислотой окисляется минимально, а рений максимально. Какие соединения при этом получаются? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

17. Почему оксид марганца (IV) может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Исходя из электронных уравнений, составьте уравнения реакций: а)  $MnO_2 + KJ + H_2SO_4 =$ ; б)  $MnO_2 + KNO_3 + KOH =$

18. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:  $Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$ . Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

19. Какую степень окисления проявляет железо в соединениях? Как можно обнаружить ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в растворе? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

20. Чем отличается взаимодействие гидроксидов кобальта(III) и никеля(III) с кислотами от взаимодействия гидроксида железа(III) с ки-

слотами? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

21. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества: а)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{SnCl}_2$ ; б)  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ? Для взаимодействующих веществ составьте уравнения реакций.

## 22. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

### Учебная программа раздела

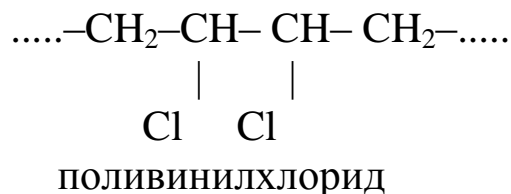
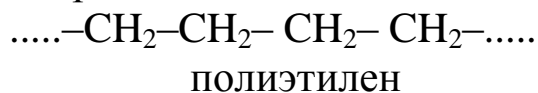
*Полимеры и олигомеры – отличие, получение с помощью реакций полимеризации и поликонденсации, классификация, свойства, отдельные представители.*

### Краткие теоретические сведения

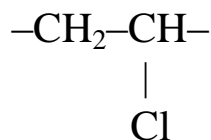
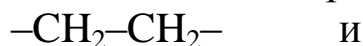
Вещества, состоящие из молекул больших размеров, большой молекулярной массы (порядка сотен, тысяч, миллионов и больше), называются *высокомолекулярными соединениями*. Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов.

Высокомолекулярные соединения характеризуются большой молекулярной массой. Условно считаются высокомолекулярными соединения, содержащие молекулы с молекулярной массой ( $M$ )  $M > 5000$ , низкомолекулярными – с  $M < 500$ . Промежуточные с  $500 < M < 5000$  называются *олигомерами* (от греч. *oli-gos* – немногий, незначительный).

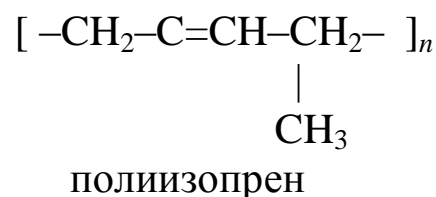
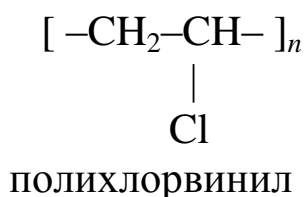
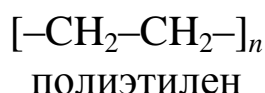
Молекулы полимеров, называемые также макромолекулами, состоят из большого числа повторяющихся составных звеньев (группировок атомов). Например, макромолекулы полиэтилена и поливинилхлорида



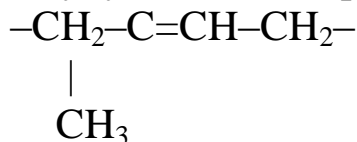
построены из элементарных звеньев – остатков *мономеров*:



Это позволяет для изображения строения полимеров использовать суммарные формулы, например:



Для натурального каучука элементарным звеном служит остаток молекулы изопрена:



Число элементарных звеньев в макромолекуле ( $n$ ), является одной из главных характеристик полимера и называется *степенью полимеризации* полимера. Между этой величиной и молекулярной массой полимера ( $M$ ) имеется следующее соотношение:

$$m = \frac{M}{n}$$

где  $m$  – молярная масса элементарного звена.

Отсюда молекулярная масса полимера равна  $M = n \cdot m$ .

Молекулярная масса и степень полимеризации полимера являются *средними* величинами. Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимеров дают среднечисловое значение  $M$ .

Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. Они остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Исходные вещества, используемые для получения полимеров и олигомеров и образующие одно или несколько звеньев, называются *мономерами*.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) классифицируют по происхождению, по составу, строению и по структуре, по отношению к нагреванию, по методу синтеза, по однородности звеньев.

1. По типу входящих в составное звено элементов бывают *неорганические, органические и элементарорганические полимеры*.

2. По происхождению все полимеры делят на три группы:

- *природные, или биополимеры* – это полимеры, которые используются непосредственно в природном виде, без изменения их

химического состава. Например: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук, желатин и др.

- *синтетические* полимеры получают путем синтеза из низкомолекулярных природных или синтетических веществ – мономеров. К синтетическим полимерам относятся например: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиизобутилен, каучуки – изопреновый, бутадиеновый и др.
- *искусственные* высокомолекулярные вещества получают путем химической модификации природных полимеров. В результате изменяется химическая структура их макромолекул. Таковы, например, ацетаты целлюлозы, нитраты целлюлозы, вулканизированный природный каучук и другие.

3. *По составу и химическому строению* основной макромолекулярной цепи полимеры делят на два больших класса: *гомоцепные*, цепи которых построены из одинаковых атомов, и *гетероцепные*, макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов.

Отдельную группу составляют неорганические ВМС, в нее относят полимеры, в составе молекул которых нет атомов углерода.

4. *По структуре* полимеры подразделяют на линейные, разветвленные и пространственные.

*Линейные* макромолекулы состоят из практически неразветвленных цепных макромолекул, которые можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с ее длиной.

*Разветвленные* полимеры состоят из одинаковых звеньев, имеющих боковые ответвления из таких же звеньев, но более коротких, чем основная цепь.

К таким полимерам относятся амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры.

*Пространственные* (трехмерные) полимеры построены из макромолекулярных цепей, соединенных между собой ковалентными связями с помощью поперечных мостиков. В качестве таких мостиков могут выступать отдельные атомы различных элементов или звеньев мономеров.

Пространственные ВМС подразделяют на *сетчатые* (*плоскостные*), это прежде всего фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные полимеры, а также резина, макромолекулы которой «сшиты» между собой атомами серы, и *трехмерные* (*объемные*).

В случае пространственных полимеров понятие макромолекула теряет свой обычный смысл и приобретает некоторую условность. Это связано с большими размерами и громоздкостью макромолекул.

Конфигурация и строение макромолекулы имеют большое значение. От них зависят такие свойства полимеров, как растворимость, способность к набуханию, эластичность и термические характеристики.

5. По изменению свойств при нагревании ВМС подразделяют на термопластичные и термореактивные.

Свойства *термопластичных* полимеров при изменении температуры меняются обратимо. При нагревании они размягчаются, а при охлаждении вновь затвердевают. Такие полимеры поддаются формованию. К этому типу полимеров относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, целлулоид и др.

Особым достоинством термопластичных полимеров служит обратимость процесса их старения: вышедшие из строя или морально устаревшие изделия и предметы можно снова переплавить. Это и экономия природных ресурсов, и отсутствие загрязнения окружающей среды отходами. Очень полезным свойством этих материалов является возможность их соединения нагреванием – сваркой.

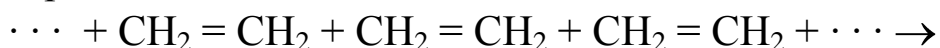
*Термореактивные* полимеры – полимеры пространственного строения. Они не плавятся и получить из них деталь необходимой формы можно лишь механической обработкой – резанием или, совместив реакцию получения материала с формованием изделия. Свойства термореактивных ВМС (реактопластов) при изменении температуры меняются необратимо: при нагревании они переходят в неплавкое, твердое и нерастворимое состояние. Такие полимеры не способны к повторному формованию, что является большим недостатком.

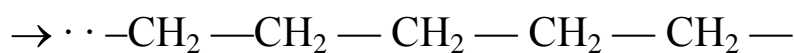
К термореактивным ВМС относятся фенолоальдегидные полимеры – полиамиды, полиуретаны, бутилкаучук.

6. По методу синтеза ВМС подразделяют на полимеризационные и поликонденсационные.

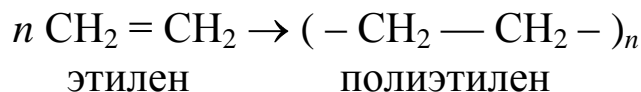
*Полимеризационными* называют такие полимеры, которые получают реакцией полимеризации за счет раскрытия кратных (двойных или тройных) связей или циклов в макромолекуле мономера без выделения побочных продуктов реакции, например, полиэтилен и др.

*Полиэтилен* представляет собой полимер, полученный реакцией полимеризации из этилена:





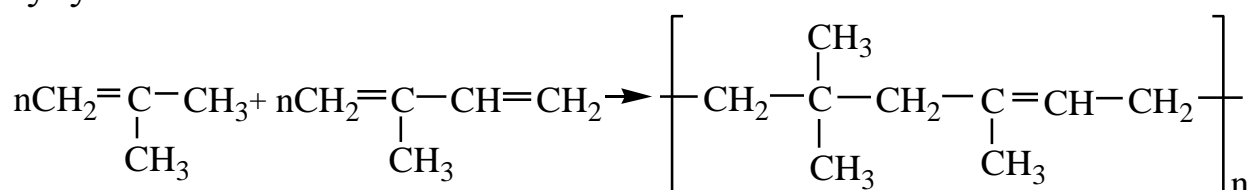
или сокращенно:



Реакцию полимеризации можно представить как результат раскрытия двойных связей во множестве молекул непредельного соединения (в данном случае этилена) и последующего соединения этих молекул друг с другом в одну гигантскую макромолекулу.

*Сополимеризация* – это процесс образования сополимеров совместной полимеризацией двух или нескольких разных мономеров.

Сополимеризацией изобутилена с изопреном получают бутил каучук



*Поликонденсационными* называют такие полимеры, которые получают реакцией поликонденсации за счет взаимодействия реакционноспособных атомов или групп атомов молекул мономера с образованием не только высокомолекулярных веществ (полимеров), но и низкомолекулярных побочных продуктов реакции ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.). К ним относят полиэферы, фенолальдегидные полимеры и др.

Характерной особенностью поликонденсации является то, что наращивание цепи может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера, так и в результате взаимодействия полимеров друг с другом. По мере израсходования мономера второй процесс становится преобладающим.

Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров, например,



При дальнейшей поликонденсации этих продуктов процесс наращивания полимерной цепи может идти различными путями: или взаимодействием образовавшегося димера с одним или двумя различными мономерами, или реакцией между отдельными фрагментами будущего полимера.

При поликонденсации соединений с функциональностью больше двух образуются полимеры разветвленного и пространственного строения, причем число функциональных групп макромолекулы возрастает по мере прохождения реакции.

7. По однородности звеньев, составляющих макромолекулу, полимеры подразделяют на гомополимеры (или просто полимеры) и сополимеры.

К *гомополимерам* относят ВМС, макромолекулы которых состоят из звеньев одной природы, т.е. полученные на основе одного мономера, например, поливинилхлорид состоит из звеньев винилхлорида.

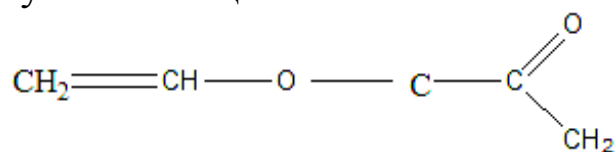
*Сополимерами* называют ВМС, макромолекулы которых состоят из звеньев различной природы, т.е. полученных на основе двух или большего числа мономеров. Их макромолекулы состоят из чередующихся молекул (звеньев) разных мономеров.

Высокомолекулярные цепи содержатся в структурах многих органических природных и синтетических веществ, которые часто обладают весьма ценными свойствами (например, в целлюлозе, белках, каучуке, полиэтилене и перлоне).

### Примеры решения задач

Пример 1. Как, имея карбид кальция, окислитель, воду и катализатор, получить поливинилацетат?

Решение. Поливинилацетат получают из винилацетата по реакции полимеризации. Формула винилацетата



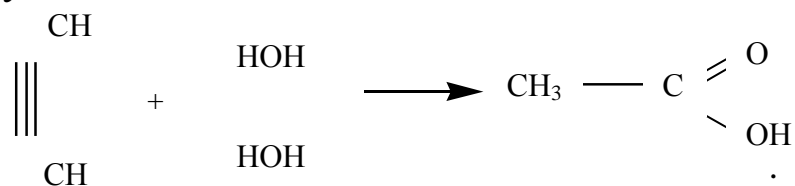
Винилацетат получают взаимодействием ацетилен с уксусной кислотой, следовательно необходимо получить эти соединения из веществ, перечисленных в условии задачи.

При действии воды на карбид кальция получают ацетилен по реакции:

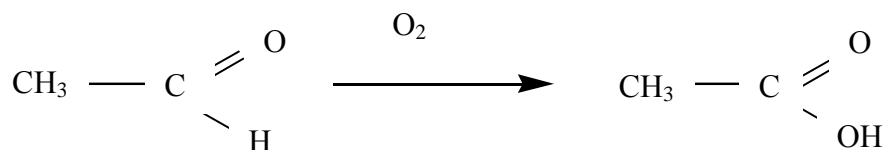


Уксусная кислота получается при окислении уксусного альдегида, который может быть получен по реакции М.Г. Кучерова при взаимодействии ацетилен с водой в присутствии катализатора – соли ртути.

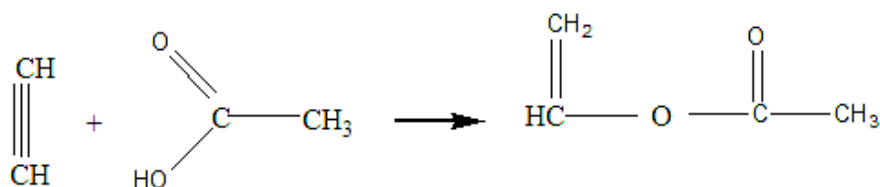
Получение уксусного альдегида:



Получение уксусной кислоты окислением уксусного альдегида кислородом



Получение винилацетата по реакции:



Полимеризация – это процесс, в результате которого молекулы низкомолекулярного соединения *мономера*, содержащего кратные связи, соединяются друг с другом в присутствии катализатора прочными ковалентными связями.

Полимеризация винилацетата:



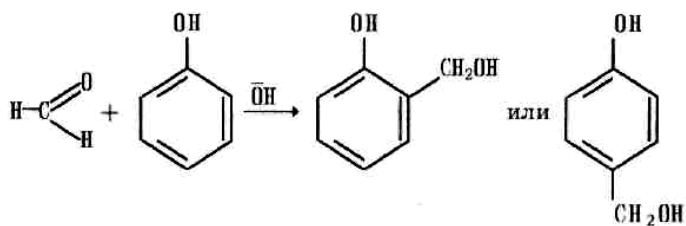
Пример 2. Чем отличаются процессы поликонденсации фенола и формальдегида, протекающие при участии кислоты и щелочи? Укажите, где в основном применяются фенолформальдегидные смолы.

Решение. Реакция поликонденсации – это процесс образования полимера из мономеров, содержащих две или несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводородной кислоты, аммиака, спирта и др.). Фенолформальдегидные смолы получают при конденсации фенола



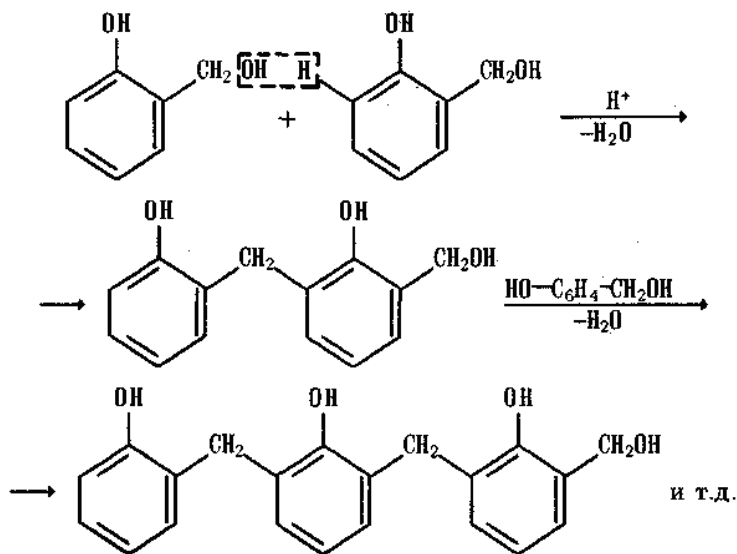
( $C_2H_5OH$ ) и формальдегида ( $CH_2=O$ ) в присутствии в качестве катализаторов кислот и щелочей. При соотношении фенола и формальдегида 7:6 в присутствии кислого катализатора ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  и др.) образуется линейный полимер – новолачная фенолформальдегидная термореактивная смола. При нагревании новолачная смола размягчается, при охлаждении снова затвердевает. Новолаки используют для производства лаков и прессовочных порошков.

Присоединяясь к фенолу, формальдегид вначале образует метилол производных (фенолоспирты):

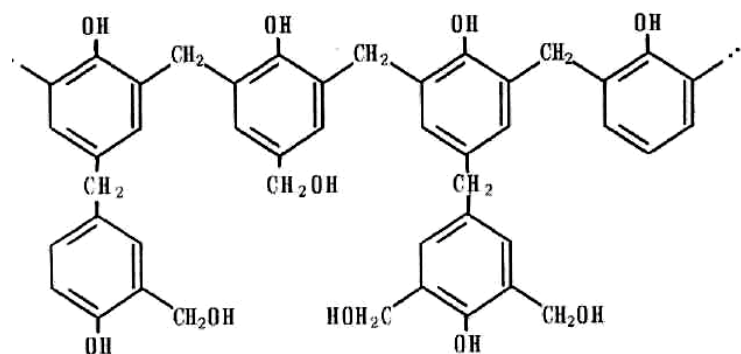


фенолоспирты

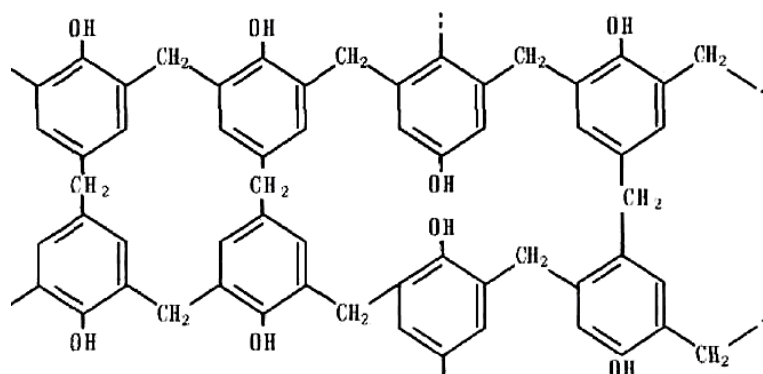
Затем следует поликонденсация фенолоспиртов с образованием линейного полимера *новолака* и выделением воды:



Если в качестве катализатора использовать щелочи ( $NaOH$ ,  $NH_4OH$  и др.), получают разветвленные полимеры – *резолы*:



Или пространственные полимеры – *резиты*:



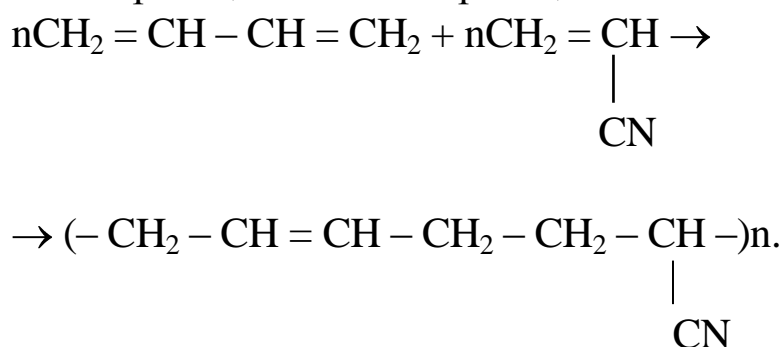
Реакция ведется при низкой температуре, так как при нагревании происходит пространственное сшивание полимера и смола переходит в необратимо нерастворимое состояние. Такие смолы называются термопластичными. Резолы находят применение в производстве пластмасс с наполнителями (фенопласты). Из них формуют различные изделия, а также используют для изготовления слоистых пластиков, пропитывая резолом ткани (текстолит) или бумагу (гетинакс). Фенолформальдегидные смолы обладают высокой химической и механической стойкостью. Поэтому они используются для производства некоторых деталей автомашин, электрооборудования, телефонной и телевизионной аппаратуры.

Пример 3. Составьте уравнение реакции сополимеризации бутадиена и акрилонитрила и приведите структурную формулу образующегося при этом бутадиен-нитрильного каучука.

Решение. Реакция сополимеризации (совместной полимеризации) отличается от реакции полимеризации тем, что исходные мономеры имеют различное строение, и они чередуются в цепочке получающегося сополимера. Этот тип реакций широко используется при получении различных видов синтетических каучуков (бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного и др.). Натуральный (природный) каучук является высокомолекулярным полимером мономера изопрена.

Бутадиен-нитрильный каучук – это продукт сополимеризации бутадиена ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) и акрилонитрила ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ ).

Схема реакции сополимеризации:



### Вопросы для самоподготовки

1. Какие вещества называют высокомолекулярными?
2. Что такое макромолекула? Чем она отличается от обычной молекулы?
3. Что представляет собой элементарное звено полимера? Привести примеры.
4. Классифицировать высокомолекулярные соединения по происхождению, составу и строению, а также по структуре.
5. Объяснить строение линейных, разветвленных и пространственных макромолекул?
6. Почему для полимеров принято понятие средней молекулярной массы?
7. Что такое поливинилхлорид? Привести структурную формулу его мономера.

### Компетенции студента

Изучив содержание этой темы, студент должен *знать*:

- основные понятия: полимер, олигомер, макромолекула; структурное звено, степень полимеризации, молекулярная масса;
- классификацию и номенклатуру полимеров;
- геометрические формы макромолекул;
- пространственное строение макромолекул.

*Уметь*:

- распознавать полимеры, олигомеры;
- определять степень полимеризации, молекулярную массу макромолекул;

- классифицировать полимеры по различным признакам;
- называть полимеры по международной номенклатуре;
- определять пространственное строение макромолекул.

### Задания

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

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

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

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

5. Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга эти реакции?

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

7. Что такое формалин? Составьте схему получения мочевиноформальдегидной смолы.

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

9. Укажите три состояния линейных полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

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

## ГЛОССАРИЙ ТЕРМИНОВ

*Адгезия* – (прилипание, сцепление, притяжение) – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

*Адсорбат (адсорбтив)* – адсорбируемое вещество.

*Адсорбент* – вещество, на которое адсорбируется другое вещество.

*Адсорбция* – изменение концентрации (сгущение) вещества на границе раздела фаз по сравнению с объемом.

*Аккумуляторы* – источники постоянного тока, в которых химическая энергия превращается в электрическую.

*Активированный комплекс* – конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам (переходный комплекс). Активированному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции.

*Акцептор* – атом, предоставляющий свободную орбиталь при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

*Активность* – безразмерная величина ( $a_i$ ), определяемая через разность химических потенциалов этого вещества в данной фазе. Выражается в виде произведения мольной доли  $x_i$  компонента на его коэффициент активности  $\gamma_i$ .

*Активные столкновения* – столкновение активных частиц, приводящее к химической реакции.

*Анионы* – отрицательно заряженные ионы.

*Анод* – электрод, на котором происходит процесс окисления, т. е. отдачи электронов атомом или ионом в электрохимической реакции.

*Атом* – сложная электронейтральная структура, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, расположенных в пространстве вокруг ядра.

*Атомная электронная орбиталь* – состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел.

*Атмосферная коррозия* – коррозия металлов во влажном воздухе.

*Аэрация* – омывание изделий воздухом, кислородом.

*Аэрозоли* – дисперсные системы, в газовой (воздушной) дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые и (или) жидкие частицы дисперсной фазы.

*Валентность атома* – число химических связей, которое данный атом образует с другими атомами.

*Валентная схема* – комбинация двухэлектронных двухцентровых связей, отражающая электронную структуру молекулы в методе валентных схем (ковалентная связь).

*Вещество* – одна из форм существования материи.

*Внутренняя энергия* – это энергия, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических реакциях или физических превращениях.

*Водородный показатель* – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

*Водородная связь* – связь между атомом водорода одной молекулы и сильно электроотрицательным атомом (фтором, кислородом, хлором и др.) другой молекулы. Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной.

*Восстановление* – процесс присоединения электронов атомом или ионом в окислительно-восстановительных реакциях.

*Восстановитель* – вещество, атомы или ионы которого отдают электроны.

*Высаливание* – разрушение электролитами сольватной (гидратной) оболочки макромолекул, в результате чего они теряют растворимость и выпадают в осадок.

*Вязкость* – свойство текучих тел (жидкости, газа) оказывать сопротивление перемещению одной из частиц относительно другой.

*Газовая коррозия* – коррозия металлов в газах и парах без конденсации влаги на поверхности металлов. Обычно наблюдается при высоких температурах.

*Гальванический элемент* – устройство, в котором за счет протекания окислительно-восстановительной реакции создается разность потенциалов и энергия химической реакции превращается в электрическую энергию.

*Гели* – структурированные высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, состоящие из заполненного жидкостью каркаса, который образует структуру из твердых частиц дисперсной фазы.

*Гидрофобные взаимодействия* – взаимодействия, возникающие в водной среде между неполярными частицами, молекулами или неполярными радикалами сложных молекул.

*Гидролиз соли* – ионообменное взаимодействие ионов соли с ионами воды, сопровождающееся изменением рН среды.

*Главное квантовое число ( $n$ )* – определяет возможные энергетические состояния электрона в атоме, его численные значения соответству-

ют номеру периода таблицы Д. И. Менделеева, в котором находится рассматриваемый атом.

*Двойной электрический слой (ДЭС)* – образуется на границе раздела твердое тело-жидкость и состоит из потенциалоопределяющего слоя на твердой поверхности одного знака и противоположно заряженного слоя в жидкой среде.

*Десорбция* – процесс, обратный адсорбции.

*Деполяризация* – процесс устранения поляризации электродов при электрохимических реакциях.

*Донор* – атом, предоставляющий неподеленную электронную пару электронов при образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

*Диализ* – самопроизвольный процесс перехода примесей через мембрану, применяемый для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС).

*Диспергирование* – получение частиц дисперсной фазы из сплошного и более крупного по размерам тела.

*Дисперсионный анализ* – определение размеров, формы и концентрации частиц дисперсной фазы.

*Дисперсные системы* – такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из которых – дисперсная фаза – является раздробленной (прерывной), а другая – дисперсионная среда – представляет собой непрерывную, нераздробленную часть системы.

*Дисперсность* – величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

*Диффузия* – процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.

*Диффузионный потенциал* – дополнительная разность потенциалов, обусловленная разной скоростью переноса катионов и анионов через границу.

*Жаропрочность* – свойство конструкционного материала сохранять высокую механическую прочность при большом повышении температуры.

*Жаростойкость* – стойкость по отношению к газовой коррозии при высоких температурах.

*Закон:*

*Вант-Гоффа* – количество вещества, вступившего в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света.

*Гесса* – тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса.

*Действующих масс* – зависимость скорости реакции от концентрации.

*Генри* – адсорбция пропорциональна концентрации адсорбтива.

*Коновалова* – равновесие жидкость-пар.

*Оствальда* – связь степени диссоциации с константой диссоциации.

*Фика* – закономерности диффузии.

*Юнга* – равновесие капли жидкости на твердой поверхности.

*Эйнштейна-Штарка* – каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы.

*Золи* – седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

*Изоэлектрическая точка (ИЭТ)* – такое состояние двойного электрического слоя, когда дзета-потенциал равен нулю.

*Изобарный процесс* – процесс, протекающий при постоянном давлении.

*Изотопы* – атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различные атомные массы из-за разного количества нейтронов в ядре.

*Изохорный процесс* – процесс, протекающий при постоянном объеме.

*Ингибиторы* – вещества, замедляющие скорость коррозии (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат натрия, высокомолекулярные соединения и др.).

*Ионы* – заряженные частицы, на которые распадаются молекулы электролита при его диссоциации.

*Ионная связь* – связь в молекуле, осуществляемая за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Является крайним случаем очень полярной ковалентной связи.

*Ионный обмен* – обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена между раствором электролита и твердым телом (ионитом).

*Катализ* – изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора.



*Катализатор* – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость.

*Катод* – электрод, на котором протекает процесс восстановления, присоединения электронов атомом или ионом в электрохимическом процессе.

*Катодная защита* – защищаемая деталь или конструкция присоединяется к отрицательному полюсу источника постоянной электрической энергии и становится катодом. В качестве анода используются куски металлолома, которые окисляются и разрушаются, защищая металлическую конструкцию.

*Квант* – отдельная порция энергии, испускаемой или поглощаемой электронами при переходе с одного энергетического уровня на другой.

*Квантовые числа* – величины, характеризующие энергетическое состояние электрона в атоме.

*Коагуляция* – слипание частиц дисперсных систем при их контакте и образование агрегатов из слипшихся частиц с сохранением границы раздела между частицами.

*Коалесценция* – слияние капель (или пузырьков) внутри подвижной дисперсионной среды (жидкости или газа) и образование частиц большего размера по сравнению с исходными.

*Когезия* – связь между молекулами (атомами, ионами) в пределах одной фазы внутри тела.

*Ковалентная связь* – двухэлектронная, двухцентровая связь между атомами в молекуле, за счет образования общих электронных пар и перекрывания электронных облаков.

*Комплексообразователь* – центральный атом или ион в комплексном соединении. Входит в состав комплексного иона.

*Контактная коррозия* – коррозия при контакте двух металлов с разными электродными потенциалами в среде электролита. В этом случае на поверхности металла образуется множество микрогальванопар и возникает электрический ток, происходит электрохимическая коррозия.

*Концентрация* – содержание растворенного вещества в единице объема раствора.

*Коррозия металлов* – самопроизвольное разрушение металлов, происходящее под химическим воздействием окружающей среды.

*Легирование* – введение в состав сплава компонентов, вызывающих пассивирование металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, вольфрам и др.

*Лиганды* – молекулы или ионы, расположенные около комплексообразователя в комплексном ионе.

*Лиофильные дисперсные системы* – характеризуются интенсивным взаимодействием дисперсной фазы с жидкой дисперсионной средой, термодинамически устойчивые и способные образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

*Лиофобные дисперсные системы* – характеризуются отсутствием или слабым взаимодействием между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, термодинамически неустойчивы и не способны к самопроизвольному диспергированию.

*Магнитное квантовое число ( $m_l$ )* – определяет ориентацию электронных облаков в пространстве и энергию электрона в каждой ориентации.  $m = -l, 0, +l$ .

*Материя* – объективная реальность, существующая независимо от нашего сознания.

*Мембрана* – полупроницаемая перегородка, способная пропускать одни компоненты раствора и задерживать другие.

*Местная коррозия* – локализация процесса окисления, приводит к интенсивному разрушению металла на отдельных его участках.

*Механизм сложной реакции* – совокупность элементарных реакций.

*Молекулярность реакции* – число частиц, участвующих в элементарной реакции.

*Микрогальванопары* – возникают на поверхности контактирующих металлов или сплава в результате наличия примесей, дефектов кристаллической структуры, различной механической и термической обработки. Разрушение металла сопровождается возникновением в системе электрического тока.

*Молекула* – мельчайшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

*Моль* – количество вещества.

*Набухание* – увеличение массы и объема ВМС в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара.

*Нейтрон* – элементарная частица с массой  $1,675 \cdot 10^{-24}$  г, не имеющая электрического заряда. Нейтроны являются составной частью ядра атома.

*Окисление* – процесс отдачи электронов атомом или ионом в окислительно-восстановительной реакции.

*Окислитель* – вещество, атомы или ионы которого принимают электроны в окислительно-восстановительных реакциях.

*Опалесценция* – рассеяние света коллоидным раствором.

*Осмоз* – самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану из растворителя (менее концентрированного истинного или коллоидного раствора) в раствор (или в более концентрированный раствор).

*Орбитальное квантовое число ( $l$ )* – определяет энергию электрона на энергетическом подуровне и форму электронного облака. Для данного значения главного квантового числа  $n$  орбитальное квантовое число  $l$  принимает значения от 0 до  $(n - 1)$ , т. е. число подуровней на энергетическом уровне равно  $n$ , что соответствует номеру периода в периодической системе элементов.

*Пены* – высококонцентрированные и концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж, в которых пузырьки газа, образующие дисперсную фазу, находятся между слоями жидкости, формирующими дисперсионную среду.

*Пептизация* – процесс, обратный коагуляции, т.е. переход осадка золя во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.

*Первый закон термодинамики* – закон сохранения энергии.

*Период полураспада* – промежуток времени, в течение которого разлагается половина первоначального количества радиоактивного элемента.

*Позитрон* – элементарная частица с массой, равной массе электрона, и положительным зарядом, равным заряду электрона по абсолютной величине.

*Поверхностное натяжение* – определяется особым положением молекул на границе раздела фаз и характеризуется свободной удельной поверхностной энергией (равной работе изотермического и обратимого изменения площади поверхностного слоя в расчете на  $1 \text{ м}^2$ ), что равноценно силе, действующей тангенциально к поверхности раздела фаз и отнесенной к единице длины этой поверхности.

*Принцип Паули* – положение, запрещающее присутствие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Следствием из принципа Паули является наличие на одной орбитали не более двух электронов.

*Правила Клечковского* – два положения, позволяющие определить порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме.

*Правило Гунда* – определяет такой порядок заполнения электронами орбиталей в пределах подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.

*Протон* – элементарная частица с массой  $1,673 \cdot 10^{-24}$  г и положительным зарядом  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл, равным по абсолютной величине заряду электрона. Протон является составной частью ядра атома.

*Протекторная защита* – защита металла от коррозии путем присоединения к защищаемой конструкции более активного металла, т. е. с более отрицательным значением электродного потенциала, который сам разрушаясь, защищает металл от коррозии.

*Радиоактивность* – самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер.

*Свободнодисперсные системы* – системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему системы.

*Связнодисперсные системы* – системы, частицы дисперсной фазы которых образуют каркас, сообщающий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства.

*Седиментация* – оседание частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде.

*Синерезис* – самопроизвольное выделение жидкости из студней и гелей, уменьшение их объема за счет упрочнения каркаса, состоящего из макромолекул ВМС или высокодисперсных частиц.

*Смачивание* – следствие адгезии жидкости к твердой поверхности; иммерсионное при сплошном соприкосновении двух фаз Т-Ж, контактное в отношении капель жидкости в присутствии третьей фазы – газа, определяющее форму и площадь контакта капель с твердой поверхностью.

*Солюбилизация* – включение нерастворимых или слабо растворимых веществ (например, углеводов и некоторых спиртов) в воде в состав мицелл коллоидных ПАВ.

*Спин* – квантованная величина, связанная с собственным угловым моментом вращения электрона вокруг своей оси. Обозначается буквой  $m_s$ , принимает значения  $+1/2$  или  $-1/2$ .

*Сродство к электрону* – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому или иону.

*Стандартные условия* – процессы, протекающие при постоянном давлении 101,3 кПа (1 атм) и температуре 298 К (25 °С).

*Степень окисления* – условный заряд атома или иона в соединении.

*Степень диссоциации* – доля диссоциированных молекул электролита.

*Студни* – структурированные системы, заполненные жидкостью, каркас которых образуется из макромолекул ВМС.

*Суспензии* – седиментационно-неустойчивые средне- и грубо-дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

*Сыпучие материалы (порошки)* – дисперсные системы типа Т/Г, в которых имеется непосредственный контакт между частицами дисперсной фазы.

*Термохимия* – раздел химии, изучающий энергетические процессы реакции (выделение или поглощение тепла, выделение света, звука, электричества и др.).

*Тепловой эффект реакции* – выделение или поглощение тепла в ходе химической реакции.

*Фаза* – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

*Флуктуации* – самопроизвольный выход из состояния равновесия микроскопических систем.

*Фотохимические реакции* – реакции, протекающие под действием электромагнитного излучения.

*Хемосорбция* – поглощение газов или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием химических соединений.

*Химия* – наука о веществах, их строении, свойствах и взаимных превращениях.

*Химический элемент* – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

*Химическая коррозия* – коррозия в средах, не проводящих электрический ток.

*Эквивалент* – количество вещества, эквивалентное 1 иону водорода в обменных реакциях и 1 электрону в окислительно-восстановительных.

*Экзотермическая реакция* – химическая реакция, которая протекает с выделением тепла.

*Электрон* – элементарная частица, обладающая зарядом –  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл, массой  $9,1095 \cdot 10^{-28}$  г.

*Электродный потенциал металла* – разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз металл-раствор.

*Электродвижущая сила (ЭДС)* – разность потенциалов на концах правильно разомкнутой цепи.

*Электрод первого рода* – восстановленной формой является металл электрода, а окисленной формой – ионы этого металла. Электроды первого рода обратимы по катиону.

*Электрод второго рода* – состоит из металла, покрытого слоем его труднорастворимой соли, погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Окисленной формой является труднорастворимая соль, а восстановленной – металл и анион соли. Электроды второго рода обратимы по аниону.

*Электролиты* – вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью.

*Электролитическая диссоциация* – процесс распада в растворе молекул веществ на ионы, положительные – катионы, отрицательные – анионы.

*Электрохимические цепи* – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом.

*Электрохимия* – раздел химии, изучающий процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током.

*Электролиз* – совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и раствора или расплава электролита.

*Электрохимическая коррозия* – см. контактная коррозия.

*Эмульсии* – дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых состоят из взаимнонерастворимых или слабо-растворимых жидкостей.

*Эндотермическая реакция* – химическая реакция, которая протекает с поглощением тепла.

*Энергия ионизации* – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома с превращением его в положительно заряженный ион.

*Энтальпия* – величина, характеризующая теплосодержание системы.

*Энтропия* – величина, характеризующая количественную меру беспорядка в системе.

*Ядро атома* – часть атома, состоящая из положительно заряженных протонов, не имеющих заряда нейтронов и других микрочастиц. В ядре сосредоточена почти вся масса атома.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М.: ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС, 2001. – 704 с.
2. Хомченко, Г.П., Цитович, И.К. Неорганическая химия: учеб. для с.-х. вузов / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2002. – 320 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002. – 743 с.
4. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.
5. Пустовалова, Л.М. Общая химия / Л.М. Пустовалова, И.Е. Никанорова. – Ростов н/Д: Феникс, 2005. – 478 с.
6. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань. 2000. – 480 с.
7. Горбунов, А.И. Теоретические основы общей химии / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. – М.: Изд-во МГТУ им Н. Э. Баумана, 2003. – 720 с.
8. Физические методы исследования неорганических веществ / Т.Г. Баличева [и др.]. – М.: Академия, 2006. – 448 с.
9. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа (I и II части) / Л.С. Сизова, В.П. Гуськова, Г.Н. Микилева. – Кемерово, 2003. – 160 с.
10. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 1. – 2-е изд. / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2003. – 616 с.
11. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Кн. 2. – 2-е изд. / Ю.Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2003. – 560 с.
12. Иванова, М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие / М.А. Иванова, М.В. Белоглазов, И.В. Богомолова, Е.В. Федоренко. – М.: Изд-во «РИОР», 2006. – 289 с.
13. Артеменко, А. И. Органическая химия: 4-е изд. – М.: Высш. школа, 2004. – 536 с.
14. Берзин, Б.Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие / Б.Д. Берзин, Д.Б. Берзин. – М.: Высш. шк., 1999. – 140 с.
15. Семчев, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – 2-е изд. / Ю.Д. Семчев. – М.: Академия, 2006. – 368 с.
16. Гороновский, И.Т. Краткий справочник химика. – 5-е изд. / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наук. думка, 1987. – 829 с.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A$  – энергия Гельмгольца, Дж;  
 $a_i$  – активность компонента;  
 $C_v$  – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/К;  
 $c_p$  – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/К;  
 $C_i$  – молярная концентрация компонента  $i$ , моль/м<sup>3</sup>;  
 $E$  – энергия активации, Дж;  
 $e$  – заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  
 $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль);  
 $G$  – энергия Гиббса, Дж;  
 $H$  – энтальпия, Дж;  
 $h$  – постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  
 $K_a$  – константа равновесия, выраженная через активности компонентов (термодинамическая константа равновесия);  
 $K$  – постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  
 $M$  – молярная масса, кг/моль;  
 $m_i$  – масса компонента  $i$ , кг;  
 $N_A$  – число Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  
 $n$  – суммарное число молей компонентов в системе;  
 $n_i$  – число молей компонента  $i$ ;  
 $p$  – давление, Па;  
 $p_i$  – парциальное давление компонента  $i$ , Па;  
 $Q$  – теплота, Дж;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));  
 $S$  – энтропия, Дж/К;  
 $S_i$  – молярная энтропия компонента  $i$ , Дж/(моль·К);  
 $T$  – абсолютная температура, К;  
 $t$  – время, с;  
 $U$  – внутренняя энергия, Дж;  
 $U_i$  – молярная внутренняя энергия компонента  $i$ , Дж/моль;  
 $V$  – объем системы, м<sup>3</sup>;  
 $V_i$  – молярный объем компонента  $i$ , м<sup>3</sup>/моль;  
 $W$  – работа, Дж;  
 $v$  – скорость реакции;  
 $X_i$  – молярная доля компонента  $i$ ;  
 $\alpha$  – степень диссоциации;

$\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ ;  
 $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ , Дж/моль;  
 $\pi$  ( $P_{\text{осм}}$ ) – осмотическое давление, Па;  
 $\rho$  – плотность вещества, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  – поверхностное натяжение, Н/м.

## СПИСОК ИНДЕКСОВ

г – газообразная фаза;  
ж – жидкая фаза;  
исх – исходные вещества (реагенты), вступающие в реакцию;  
кип – кипение;  
кр – критическое значение;  
пар – парообразование;  
пл – плавление;  
прод – вещества (продукты), образующиеся в результате реакции;  
с – сгорание (*combustion*);  
см – смешивание;  
суб – сублимация;  
тв – твердая (кристаллическая) фаза;  
фп – фазовый переход;  
 $f$  – образование (*formation*) химического соединения из простых веществ;  
 $i, j$  – номер компонента системы;  
 $p$  – значение при постоянном давлении;  
 $V$  – значение при постоянном объеме;  
 $r$  – химическая реакция (*reaction*);  
 $\alpha, \beta$  – полиморфное превращение;  
 $p^0$  – стандартное состояние, отвечающее стандартным условиям ( $p^0 = 1$  атм);  
0 – индивидуальное вещество.

**Стандартные теплоты (энтальпии) образования  
 $\Delta H^0_{298}$  некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
CS <sub>2</sub>	Г	115,28	CH <sub>3</sub> OH	Г	-201,17
NO	Г	+90,37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Г	-235,31
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	Г	+82,93	H <sub>2</sub> O	Г	-241,83
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Г	+52,28	H <sub>2</sub> O	Ж	-285,84
H <sub>2</sub> S	Г	-20,15	NH <sub>4</sub> Cl	К	-315,39
NH <sub>3</sub>	Г	-46,19	CO <sub>2</sub>	Г	-393,51
CH <sub>4</sub>	Г	-74,85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	-822,10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Г	-84,67	Ca(OH) <sub>2</sub>	К	-986,50
HCl	Г	-92,31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	-1669,8
CO	Г	-110,52			

**Стандартные абсолютные энтропии  $S^0_{298}$   
некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/(моль · К)	Вещество	Состояние	$S^0_{298}$ , Дж/(моль · К)
C	Алмаз	2,44	NH <sub>3</sub>	Г	192,50
C	Графит	5,69	CO	Г	197,91
S	Ромб.	31,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Г	200,82
FeO	К	54,0	O <sub>2</sub>	Г	205,03
H <sub>2</sub> O	Ж	69,94	H <sub>2</sub> S	Г	205,64
NH <sub>4</sub> Cl	К	94,50	NO	Г	210,20
CH <sub>3</sub> OH	Ж	126,8	CO <sub>2</sub>	Г	213,65
H <sub>2</sub>	Г	130,59	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Г	219,45
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	К	146,40	Cl <sub>2</sub>	Г	222,95
CH <sub>4</sub>	Г	186,19	NO <sub>2</sub>	Г	240,16
HCl	Г	186,68	PCl <sub>3</sub>	Г	311,66
H <sub>2</sub> O	Г	188,72	PCl <sub>5</sub>	Г	352,71
N <sub>2</sub>	Г	191,49			

**Стандартная энергия Гиббса образования  
 $\Delta G^0_{298}$  некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
ВаСО <sub>3</sub>	К	-1138,80	FeO	К	-244,30
СаСО <sub>3</sub>	К	-1228,75	Н <sub>2</sub> О	Ж	-237,19
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	К	-1014,20	Н <sub>2</sub> О	Г	-228,59
ВеСО <sub>3</sub>	К	-944,75	СО	Г	-137,27
СаО	К	-604,20	СН <sub>4</sub>	Г	-50,79
ВеО	К	-581,61	NO <sub>2</sub>	Г	+51,84
ВаО	К	-528,40	NO	Г	+86,69
СО <sub>2</sub>	Г	-394,38	С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	Г	+209,20

**Константы ионизации слабых кислот**

Название кислоты	Формула	$K_{\text{кисл}}$	рК – lgK
	<i>Одноосновные</i>		
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	$4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Иодноватая	HJO <sub>3</sub>	$1,67 \cdot 10^{-11}$	0,78
о-Аминобензойная	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> COOH	$1,10 \cdot 10^{-5}$	4,96
о-Аминобензолсульфо- кислота	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	$3,30 \cdot 10^{-3}$	2,48
Бензойная	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	$6,30 \cdot 10^{-5}$	4,52
Молочная	CH <sub>3</sub> CHOHCOOH	$1,37 \cdot 10^{-4}$	3,86
Муравьиная	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Хлоруксусная	CH <sub>2</sub> ClCOOH	$1,40 \cdot 10^{-5}$	2,85
<i>Двухосновные</i>			
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
Теллуристая	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	$3,00 \cdot 10^{-3}$	2,52
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,80 \cdot 10^{-1}$	0,75
Винная	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
Щавелевая	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,90 \cdot 10^{-2}$	1,23
Янтарная	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	$6,90 \cdot 10^{-5}$	4,16
<i>Трехосновные</i>			
Фосфорная (орто)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
Фосфористая	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$1,60 \cdot 10^{-3}$	2,79
Лимонная	H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	$8,40 \cdot 10^{-4}$	3,08

### Константы ионизации слабых оснований

Название	Формула	$K_{\text{кисл}}$	$pK - \lg K$
<i>Одноосновные</i>			
Аммиак	$\text{NH}_4\text{OH}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	4,75
Гидроксид серебра	$\text{AgOH}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	3,96
Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	3,28
Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	2,90
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	3,36
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$5,60 \cdot 10^{-4}$	3,25
<i>Двухосновные</i>			
Гидроксид бария	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,64
Гидроксид кальция	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	1,50
Гидроксид свинца (II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,60 \cdot 10^{-4}$	3,02
Гидроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	8,82
Никотин	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}_1\text{H}_7\text{N}$	$7,00 \cdot 10^{-4}$	6,15
Хинин	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	9,48

### Произведения растворимости (ПР) некоторых оснований

Формула	ПР	Формула	ПР
<i>Арсенаты</i>		<i>Карбонаты</i>	
$\text{Ba}(\text{AsO}_4)_2$	—	$\text{MgCO}_3$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sr}(\text{AsO}_4)_2$	—	$\text{ZnCO}_3$	$2,70 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$	—	$\text{BaCO}_3$	$8,10 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1,15 \cdot 10^{-19}$	$\text{CaCO}_3$	$4,80 \cdot 10^{-9}$
<i>Арсениты</i>		$\text{SrCO}_3$	$1,60 \cdot 10^{-9}$
$\text{Ag}_3\text{AsO}_3$	$4,50 \cdot 10^{-19}$	$\text{MnCO}_3$	$8,80 \cdot 10^{-11}$
<i>Бромиды</i>		$\text{FeCO}_3$	$2,50 \cdot 10^{-11}$
$\text{PbBr}_2$	$7,40 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$6,15 \cdot 10^{-12}$
$\text{CuBr}$	$5,30 \cdot 10^{-9}$	$\text{PbCO}_3$	$1,50 \cdot 10^{-13}$
$\text{AgBr}$	$7,70 \cdot 10^{-13}$	$\text{CdCO}_3$	$2,50 \cdot 10^{-14}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$5,20 \cdot 10^{-23}$	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	$9,00 \cdot 10^{-17}$
<i>Гидроксиды</i>		<i>Оксалаты</i>	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,10 \cdot 10^{-5}$	$\text{MgC}_2\text{O}_4$	$8,57 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,00 \cdot 10^{-12}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$1,20 \cdot 10^{-14}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,61 \cdot 10^{-8}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,00 \cdot 10^{-14}$	$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$4,80 \cdot 10^{-16}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$6,30 \cdot 10^{-16}$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$2,00 \cdot 10^{-16}$	$\text{PbC}_2\text{O}_4$	$3,20 \cdot 10^{-11}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,00 \cdot 10^{-17}$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,10 \cdot 10^{-11}$
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,60 \cdot 10^{-20}$	<i>Сульфаты</i>	

Окончание табл.

$\text{Sn(OH)}_2$	$5,00 \cdot 10^{-26}$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$7,70 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr(OH)}_2$	$5,40 \cdot 10^{-31}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al(OH)}_3$	$1,90 \cdot 10^{-33}$	$\text{HgSO}_4$	$6,30 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe(OH)}_3$	$3,80 \cdot 10^{-38}$	$\text{SrSO}_4$	$2,80 \cdot 10^{-7}$
$\text{Sb(OH)}_3$	$4,00 \cdot 10^{-42}$	$\text{PbSO}_4$	$2,20 \cdot 10^{-8}$
<i>Йодаты</i>		$\text{BaSO}_4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgJO}_3$	$0,92 \cdot 10^{-8}$	<i>Сульфиды</i>	
$\text{Ba(JO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$\text{MnS}$	$1,48 \cdot 10^{-15}$
$\text{Pb(JO}_3)_2$	$3,10 \cdot 10^{-13}$	$\text{FeS}$	$3,80 \cdot 10^{-19}$
<i>Йодиды</i>		$\alpha\text{NiS}$	$3,00 \cdot 10^{-21}$
$\text{PbJ}_2$	$8,70 \cdot 10^{-9}$	$\gamma\text{NiS}$	$2,00 \cdot 10^{-28}$
$\text{CuJ}$	$5,060 \cdot 10^{-12}$	$\alpha\text{CoS}$	$7,00 \cdot 10^{-23}$
$\text{AgJ}$	$1,50 \cdot 10^{-16}$	$\beta\text{CoS}$	$2,00 \cdot 10^{-27}$
$\text{Hg}_2\text{J}_2$	$1,20 \cdot 10^{-28}$	$\text{ZnS}$	$1,20 \cdot 10^{-23}$
		$\text{SnS}$	$1,00 \cdot 10^{-28}$
<i>Сульфиды</i>		<i>Фториды</i>	
$\text{CdS}$	$3,60 \cdot 10^{-29}$	$\text{BaF}_2$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
$\text{PbS}$	$1,10 \cdot 10^{-29}$	$\text{CaF}$	$4,00 \cdot 10^{-11}$
$\text{CuS}$	$8,50 \cdot 10^{-45}$	<i>Хлориды</i>	
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,00 \cdot 10^{-47}$	$\text{PbCl}_2$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$1,60 \cdot 10^{-49}$	$\text{AgCl}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$
$\text{Hg}_2\text{S}$	$4,00 \cdot 10^{-53}$	$\text{HgCl}_2$	$1,10 \cdot 10^{-18}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1,60 \cdot 10^{-72}$	<i>Хроматы</i>	
<i>Фосфаты</i>		$\text{SrCrO}_4$	$3,50 \cdot 10^{-5}$
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,50 \cdot 10^{-13}$	$\text{BaCrO}_4$	$2,40 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,80 \cdot 10^{-18}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$9,00 \cdot 10^{-12}$
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,50 \cdot 10^{-32}$	$\text{PbCrO}_4$	$1,80 \cdot 10^{-14}$

### Константы диссоциации слабых электролитов

Название электролита	Химическая формула	Константа диссоциации
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2$	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}; K_2 = 2,0 \cdot 10^{-25}$
Кремниевая кислота	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-2}$
Сероводород	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-2}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Ортофосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}; K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Фтороводород	$\text{HF}$	$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодород (синильная кислота)	$\text{HCN}$	$K = 7,8 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$

### Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод	Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
1	2	3
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,179
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440

Окончание табл.

1	2	3
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,190
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498



### Растворимость солей и оснований в воде

Катионы	Анионы											
	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$	$NO_3^-$	$CH_3COO^-$	$S^{2-}$	$SO_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$CO_3^{2-}$	$SiO_3^{2-}$	$PO_4^{3-}$	$OH^-$
$Li^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P
$Na^+$ ,	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$K^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
$NH_4^+$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
$Cu^{2+}$	P	P	–	P	P	H	H	P	–	–	H	H
$Ag^+$	H	H	H	P	P	H	H	M	H	–	H	–
$Mg^{2+}$	P	P	P	P	P	–	H	P	H	H	H	H
$Ca^{2+}$	P	P	P	P	P	P	H	M	H	H	H	M
$Sr^+$	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	M
$Ba^{2+}$	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
$Zn^{2+}$	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H
$Hg^{2+}$	P	M	H	P	P	H	–	P	–	–	H	–
$Al^{3+}$	P	P	P	P	P	–	–	P	–	H	H	H
$Sn^{2+}$	P	P	P	–	–	H	–	P	–	–	H	H
$Pb^{2+}$	M	M	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H
$Bi^{3+}$	–	–	–	P	–	H	H	–	H	–	H	H
$Cr^{3+}$	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	H
$Mn^{2+}$	P	P	H	–	P	H	H	P	H	H	H	H
$Fe^{3+}$	P	P	–	P	–	H	–	P	–	H	H	H
$Fe^{2+}$	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H

Примечание: (P – растворимое вещество; M – малорастворимое вещество; H – практически нерастворимое вещество; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой).

ПЕРИОДИЧЕСКА СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДИЛЕЕВА

периоды	Группы элементов										периоды											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				0										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>											
1	H 1,00794 ВОДОРОД																					2 He 4,0026 ГЕЛИЙ
2	Li 6,941 ЛИТИЙ	Be 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 10,81 БОР	C 12,011 УГЛЕРОД	N 14,0067 АЗОТ	O 15,9994 КИСЛОРОД	F 18,998403 ФТОР															10 Ne 20,179 НЕОН
3	Na 22,98977 НАТРИЙ	Mg 24,305 МАГНИЙ	Al 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si 28,085 КРЕМНИЙ	P 30,97376 ФОСФОР	S 32,06 СЕРА	Cl 35,453 ХЛОР															18 Ar 39,948 АРГОН
4	K 39,098 КАЛИЙ	Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 47,88 ТИТАН	V 50,9415 ВАНАДИЙ	Cr 51,996 ХРОМ	Mn 54,938 МАРГАНЕЦ															36 Kr 83,80 КРИПТОН
5	Rb 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 88,9059 ИТРИЙ	Zr 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,9064 НИОБИЙ	Mo 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ															54 Xe 131,29 КСЕНОН
6	Cs 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 137,33 БАРИЙ	La-Lu 178,49 ГАФНИЙ	Hf 178,49 ГАФНИЙ	Ta 180,9479 ТАНТАЛ	W 183,85 ВОЛЬФРАМ	Re 186,207 РЕНИЙ															86 Rn 222,0176 РАДОН
7	Fr 223,0197 ФРАНЦИЙ	Ra 226,0254 РАДИЙ	Ac-(Lr)	Ku (261) КУРЧАТОВИЙ	Ns (262) НИЛЬСБОРИЙ	Rf (263) РЕЗЕРФОРДИЙ	Bh (264) БОРИЙ															

Л А Н Т А Н О И Д Ы

периоды	Группы элементов										периоды											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				0										
	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RH <sub>4</sub> RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH RO <sub>2</sub>	RH <sub>3</sub> R <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RH <sub>2</sub> RO <sub>3</sub>	RH R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>											
La 138,9055 ЛАНТАН	Ce 140,12 ЦЕРИЙ	Pr 140,9077 ПРАЗЕДИЙ	Nd 144,24 НЕОДИМ	Pm 150,36 ПРОМЕТИЙ	Sm 151,96 СМАРИЙ	Eu 157,25 ЕВРОПИЙ	Gd 158,9254 ГАДОЛИНИЙ	Tb 162,5 ТЕРБИЙ	Dy 164,9304 ДИСПРОЗИЙ	Ho 167,26 ГОЛЬМИЙ	Er 173,04 ИТТЕРБИЙ	Tm 168,9342 ТУЛИЙ	Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 174,967 ЛЮТЕЦИЙ								
Ac 227,0278 АКТИНИЙ	Th 232,0381 ТОРИЙ	Pa 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U 238,0289 УРАН	Np 237,0482 НЕПУТНИЙ	Pu 244,0642 ПУЛТОНИЙ	Am 243,0614 АМЕРИЦИЙ	Cm 247,0703 КЮРИЙ	Bk 247,0703 БЕРКЛИЙ	Cf 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	Es 252,0828 ЭЙНШТЕЙН	Fm 257,0951 ФЕРМИЙ	Md 258,1009 МЕНДЕЛЕВИЙ	No 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	Lr 260,1054 ЛОУРЕНСИЙ								

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Моль. Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ. Закон эквивалентов .....	8
2. Строение атома.....	18
3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева .....	31
4. Химическая связь и строение молекул. ....	40
5. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты) .....	56
6. Химическая кинетика и равновесие.....	69
7. Способы выражения концентрации растворов.....	82
8. Свойства растворов неэлектролитов.....	89
9. Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена .....	97
10. Ионное произведение воды. Гидролиз солей .....	104
11. Буферные системы. Произведение растворимости.....	110
12. Дисперсные системы. ....	123
13. Окислительно-восстановительные реакции.....	134
14. Электродные потенциалы, гальванические элементы .....	145
15. Электролиз .....	157
16. Коррозия металлов.....	164
17. Комплексные соединения .....	174
18. S-элементы .....	184
19. Жесткость воды и методы ее устранения.....	196
20. p-Элементы ( $\dots ns^2 np^{1-6}$ ).....	202
21. d-Элементы ( $\dots (n-1)d^{1-10} ns^{0-2}$ ).....	213
22. Органические соединения. Полимеры.....	226
Глоссарий .....	237
Библиографический список .....	248
Приложение .....	249

# ХИМИЯ

*Учебно-методическое пособие*

*ГРАЧЕВА ЕКАТЕРИНА ВАСИЛЬЕВНА  
ДЕМИНА ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА*

*Редактор В.А. Сорокина*

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.  
Подписано в печать 1.06.2009 Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.  
Печать – ризограф. Объём 16,25 п.л. Тираж 150 экз. Заказ № 2154  
Издательство Красноярского государственного аграрного университета  
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117