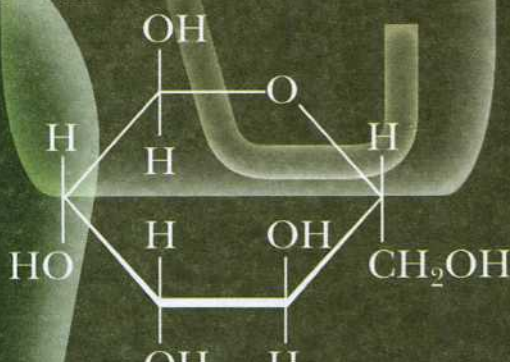
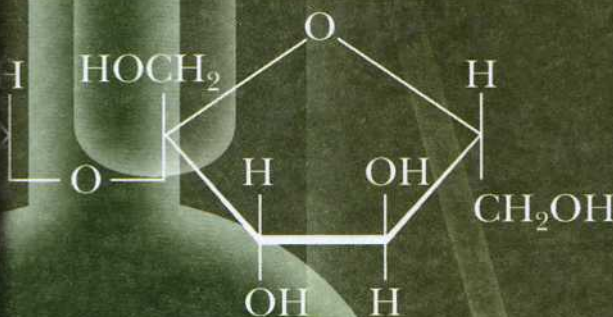


# Химия

# 11

## Часть 1

1 H 1,00794 ± 7 ВОДОРОД	2 He 4,002602 ± 2 ГЕЛИЙ
3 Li 6,941 ± 1 ЛИТИЙ	4 Be 9,012182 ± 2 БЕРИЛЛИЙ
5 B 10,811 ± 3 БОР	6 C 12,0107 ± 8 УГЛЕРОД
7 N 14,00643 ± 6 АЗОТ	8 O 15,999 ± 4 КИСЛОРОД
9 F 18,998403 ± 5 ФТОР	10 Ne 20,1797 ± 2 НЕОН
11 Na 22,989769 ± 2 НАТРИЙ	12 Mg 24,304 ± 2 МАГНИЙ
13 Al 26,981538 ± 2 АЛЮМИНИЙ	14 Si 28,0855 ± 3 КРЕМНИЙ
15 P 30,973761 ± 2 ФOSФОР	16 S 32,06 ± 2 СЕРА
17 Ar 39,948 ± 4 АРГОН	18 K 39,0983 ± 1 КАЛИЙ
19 Ca 40,078 ± 4 КАЛЬЦИЙ	20 Sc 44,955912 ± 2 СКАНДИЙ
21 V 50,9415 ± 1 ВАНАДИЙ	22 Cr 51,9961 ± 6 ХРОМ
23 Mn 54,9380 ± 1 МАРГАНЕЦ	24 Fe 55,847 ± 3 ЖЕЛЕЗО
25 Co 58,933195 ± 2 КОБАЛЬТ	26 Ni 58,6934 ± 2 НИКЕЛЬ
27 Cu 63,546 ± 2 МЕДЬ	28 Zn 65,38 ± 2 ЦИНК
29 Ga 69,723 ± 1 ГАЛЛИЙ	30 Ge 72,630 ± 2 ГЕРМАНИЙ
31 As 74,92160 ± 2 АRСЕНИК	32 Se 78,9718 ± 4 СЕЛЕН
33 Br 79,904 ± 2 БРОМ	34 Kr 83,80 ± 1 КРИПТОН
35 Rb 85,468 ± 2 РУБИДИЙ	36 Xe 131,29 ± 3 КСЕНОН
37 Sr 87,62 ± 1 СТРОНЦИЙ	38 Y 88,90584 ± 2 ИТРИЙ
39 Zr 91,224 ± 2 ЦИРКОНИЙ	40 Nb 92,90638 ± 2 НИОБИЙ
41 Mo 95,94 ± 2 МОЛИБДЕН	42 Tc 98,9062 ± 1 ТЕХНЕЦИЙ
43 Ru 101,07 ± 2 РУТЕНИЙ	44 Rh 101,07 ± 2 РОДИЙ
45 Pd 106,90 ± 2 ПАЛЛАДИЙ	46 Ag 107,8682 ± 2 СЕРЕБРО
47 Cd 112,411 ± 2 КАДМИЙ	48 In 114,818 ± 2 ИНДИЙ
49 Sn 118,710 ± 2 ОЦИНК	50 Hg 200,59 ± 2 РУТУТИЙ
51 Sb 121,757 ± 2 АНТИМОН	52 Te 127,6 ± 3 ТЕЛЛУРИЙ
53 I 126,905 ± 2 ЙОД	54 Xe 131,29 ± 3 КСЕНОН
55 Ba 137,327 ± 2 БАРИЙ	56 La 138,905 ± 2 ЛАНТАНОИДЫ
57 Pr 140,907 ± 2 ПРОМЕТЕЙ	58 Ce 140,12 ± 1 ЦЕРИЙ
59 Eu 151,964 ± 2 ЕВРОПИЙ	60 Gd 157,25 ± 1 ГАДОЛИНИЙ
61 Sm 150,36 ± 2 САМАРИЙ	62 Dy 162,50 ± 2 ДИСПРОЗИЙ
63 Ho 164,930 ± 2 ГОЛТЕНДИЙ	64 Er 167,259 ± 2 ЕРБИЙ
65 Tb 158,9254 ± 1 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50018 ± 2 ДИСПРОЗИЙ
67 Yb 173,054 ± 2 ЙОБИЙ	68 Er 167,259 ± 2 ЕРБИЙ
69 Tm 168,93032 ± 2 ТЕМЕРИЙ	70 Yb 173,054 ± 2 ЙОБИЙ
71 Lu 174,967 ± 2 ЛУТЕЦИЙ	72 Hf 178,49 ± 2 ГАФНИЙ
73 Ta 180,94788 ± 2 ТАНТАЛ	74 W 183,84 ± 1 ВОЛФРАМ
75 Re 186,207 ± 1 РЕНИЙ	76 Os 190,2 ± 1 ОСМИЙ
77 Ir 186,907 ± 2 ИРИДИЙ	78 Pt 195,084 ± 2 ПЛАТИНА
79 Au 196,96657 ± 2 ЗОЛОТО	80 Hg 200,59 ± 2 РУТУТИЙ
81 Tl 204,38 ± 2 ТАЛЛИЙ	82 Pb 207,2 ± 1 СВЯТОСЛАВ
83 Bi 208,9804 ± 2 БИСМУТ	84 Po 209 ± 1 ПОЛОНИЙ
85 At 210 ± 1 АСТАТ	86 Rn 222,0176 ± 2 РАДОН
87 Fr 223 ± 1 Франций	88 Ra 226 ± 1 РАДИЙ
89 Ac 227 ± 1 АКТИНИЙ	90 Th 232,0377 ± 2 ТОРИЙ
91 Pa 231,036 ± 2 ПРОМЕТЕЙ	92 U 238,02891 ± 2 УРАНИЙ
93 Np 237,04817 ± 2 НЕПОЛУМИЙ	94 Pu 239,05216 ± 2 ПУМПИНИЙ
95 Am 243,06138 ± 2 АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247,0703 ± 2 КЕРКЮЛИЙ
97 Bk 247,0703 ± 2 БЕРКЛИЙ	98 Cf 251,0833 ± 2 КАЛИФОРНИЙ
99 Es 252 ± 1 ЭЙЗЕНСТАДТ	100 Fm 257 ± 1 ФЕРМИЙ
101 Db 262 ± 1 ДЮБИЙ	102 Sg 266 ± 1 СГЕБГИЙ
103 Nh 286 ± 1 НИХИЛИЙ	104 Fl 289 ± 1 ФЛУОРИЙ
105 Dc 285 ± 1 ДАВЕРИЙ	106 Lv 293 ± 1 ЛЮВЕРГИЙ
107 Ts 294 ± 1 ТЕННЕС	108 Hs 277 ± 1 ХАСИЙ



Вентана-Граф

Н.Е. Кузнецова  
Т.Н. Литвинова  
А.Н. Лёвкин

# Химия 11

Учебник  
для  
учащихся

класса  
общеобразовательных  
учреждений  
(профильный уровень)

Под редакцией  
проф. Н.Е. Кузнецовой

В двух частях

**ЧАСТЬ ПЕРВАЯ**

Допущено  
Министерством  
образования и науки  
Российской Федерации



Москва  
Издательский центр  
«Вентана-Граф»  
2008



**Учебник включен в федеральный перечень**

- Кузнецова Н.Е., Литвинова Т.Н., Лёвкин А.Н.  
К89 Химия: 11 класс: Учебник для учащихся общеобразовательных учреждений (профильный уровень): в 2 ч. Ч. 1 / Под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. — М.: Вентана-Граф, 2008. — 208 с.: ил.








ISBN 978-5-360-00929-0

Учебник предназначен для изучения химии в старшей школе на профильном уровне. Предложенный курс ориентирован на обобщение и систематизацию изученного прежде материала. Информация для углубленного изучения выделена шрифтом, отличным от основного.

Соответствует федеральному компоненту государственных образовательных стандартов среднего (полного) общего образования (2004 г.).

**ББК 24я72**

**Условные обозначения**

-  Вопросы, над которыми полезно подумать, собираясь на очередной урок химии, и вопросы по ходу урока
-  Информация для углубленного изучения
-  Химический опыт
-  Простые вопросы, для ответа на которые необходимо внимательно прочитать текст учебника
-  Вопросы и задания посложнее
-  Наиболее трудные задания
-  Творческие задания

## Предисловие

Дорогие друзья!

При изучении химии в 8–9 классах вы знакомились с основами *неорганической химии*, с некоторыми приемами и методами научного познания (наблюдением, описанием, анализом и синтезом, сравнением, аналогией, химическим экспериментом), с методами очистки веществ и методами исследования веществ.

При изучении *органической химии* в 10 классе вы познакомились с миром органических веществ и узнали об органическом синтезе — основном промышленном методе получения искусственных веществ и материалов.

Вы научились проводить химические опыты и решать экспериментальные задачи, а также использовать приобретенные знания для углубленного изучения химии.

Курс общей химии 11 класса систематизирует, обобщает и углубляет изученное ранее, помогает представить химическую картину природы в целом.

В данном курсе особое внимание будет уделено *вопросам теории*. Ведущая роль теоретических основ химии заключается в том, что с помощью этих знаний можно объяснить многие научные факты, результаты экспериментов, прогнозировать и моделировать химические явления.

Знания, приобретенные на уроках химии в школе, являются элементом общей культуры образованной личности. Они служат ориентиром правильного поведения в окружающем нас мире веществ. Без химии не может развиваться ни одна отрасль народного хозяйства, не может обходиться ни один человек. Надеемся, что содержание этой книги поможет вам применять полученные знания на практике (выполнять исследования, разрабатывать и защищать собственные проекты), а возможно, и повлияет на выбор вами будущей профессии.

Старайтесь активно и самостоятельно использовать свои знания из других учебных предметов, а также данные, полученные из средств массовой информации, в том числе из ресурсов глобальной сети Интернет, а также из научной и научно-популярной литературы.

Фундаментальные химические знания особенно важны для тех, кто решил посвятить себя естественным и техническим наукам. Они помогут вам правильно выбрать профессию и продолжить обучение, будут способствовать дальнейшей практической деятельности и образованию.

Желаем вам успехов!

Авторы

## Раздел I

# Теоретические основы общей химии

## Глава 1

### Основные понятия, законы и теории химии

#### § 1. Основные понятия химии. Стехиометрические законы



Что изучает химия?

Что называют атомом, молекулой, химическим элементом?

Каковы основные положения атомно-молекулярного учения и какое значение оно имело для развития химии?

Вспомните, что такое вещество. Какие вещества называют простыми, а какие — сложными?

Что такое смесь? Чем смеси отличаются от сложных веществ?

Что такое химическая реакция? Чем она отличается от физического явления?

Каким основным законом подчиняются количественные соотношения между веществами, вступающими в химическую реакцию?

Как вы уже знаете, *химия — наука о веществах, процессах их превращения и способах управления этими процессами*. Основные понятия химии, такие как *атом, молекула, простое вещество, сложное вещество, химический элемент, химическое соединение, смесь, химическая реакция*, составляют основу атомно-молекулярного учения. С этими понятиями, а также с некоторыми стехиометрическими законами вы впервые познакомились в 8 классе. Однако по мере изучения вами химии их содержание углублялось и расширялось.

Так, на начальном этапе изучения химии веществом называли то, из чего состоит тела. Химия относится к числу естественных наук, изучающих окружающий мир и законы природы. Из курсов обществознания и физики вам известно, что окружающий нас мир *материален*: он состоит из различных видов материи — веществ и полей, или излучений (солнечная радиация, рентгеновские лучи и др.).

■ К веществам относят атомы, молекулы и состоящие из них газы, жидкости и твердые субстанции, имеющие не только природное, но и искусственное происхождение. Важной характеристикой вещества и частиц, из которых оно состоит, является масса покоя. Удаленные в космос предметы и вещества, составляющие их, не имеют веса (находятся в состоянии невесомости), но имеют ту же самую массу, что и на Земле. Долгое время масса служила критерием деления материи на вещества и излучения. Однако в начале XX в. А. Эйнштейн установил, что масса ( $m$ ) и энергия ( $E$ ) связаны следующей зависимостью:  $E = mc^2$ , где  $c$  — скорость света. Из данного соотношения



вытекает, что определенному количеству энергии соответствует определенная масса, и наоборот.

Если использовать понятие «материя», то **вещество** можно определить следующим образом.

**Вещество — вид однородной материи, которая имеет массу покоя и характеризуется (при определенных условиях) одинаковыми физическими и химическими свойствами.**

Согласно атомно-молекулярному учению вещества состоят из атомов и молекул. Мельчайшей частицей всех реальных веществ является **атом**.

Масса атомов чрезвычайно мала. Например, масса атома водорода составляет приблизительно  $1,674 \cdot 10^{-27}$  кг, а углерода —  $1,993 \cdot 10^{-26}$  кг. Использовать такие величины для расчетов неудобно. Поэтому в химии вместо *абсолютных* значений атомных масс традиционно используют *относительные* значения, а в качестве эталона берут  $\frac{1}{12}$  часть массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Таким образом,  $\frac{1}{12}$  часть массы атома углерода является *атомной единицей массы* (а. е. м.), с которой сравнивают абсолютные массы других атомов.

Отношение абсолютной массы атома к атомной единице массы называют *относительной атомной массой*.

$$A_r(\text{X}) = \frac{m_a(\text{X})}{\frac{1}{12} m_a(\text{C})} = \frac{m_a(\text{X})}{1 \text{ а. е. м.}}$$

Это безразмерная физическая величина.

Многие вещества образованы молекулами, состоящими из атомов. Молекулы сохраняются в ходе физических явлений и разрушаются в химических явлениях. **Молекула** — это наименьшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

Атомы, соединяясь между собой, образуют не только молекулы, но и другие сложные частицы — ионы, радикалы, кристаллы. Атомы, молекулы и кристаллы — основные химические формы организации вещества.

Одной из важных характеристик молекулы является *относительная молекулярная масса* ( $M_r$ ). Она численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов ( $A_r$ ), входящих в состав молекулы.

Представление о дискретности вещества (т. е. о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц) возникло еще в Древней Греции. Однако оно оформилось в научно обоснованное учение лишь в XVIII–XIX вв., когда в физике и химии появились количественные методы исследования. Основы атомно-молекулярного учения, изложенные М.В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии», позднее были пополнены другими учеными (Дж. Дальтоном, С. Канницаро и др.).



Джон Дальтон  
(1766–1844)

Представления об атомах и молекулах обобщены в следующих **положениях атомно-молекулярного учения**.

1. Все вещества состоят из мельчайших частиц: атомов, ионов, молекул.

2. Многие вещества состоят из молекул (твердые вещества с молекулярной кристаллической решеткой, а также вещества, находящиеся в газообразном и парообразном состоянии). Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размерами, составом, строением и химическими свойствами.

3. Молекулы состоят из атомов. Молекулы, состоящие из одинаковых атомов, образуют простые вещества, а из разных атомов — сложные вещества.

4. Атомы — химически неделимые частицы. Совокупность атомов одного вида называют химическим элементом.

5. Атомы, ионы, молекулы находятся в непрерывном движении.

С точки зрения электронной теории строения, *атом — это сложная система, состоящая из протонов и нейтронов, заключенных в ядре, а также электронов, находящихся вне ядра*.

Число протонов (единичный положительный заряд) в атоме равно числу электронов (единичный отрицательный заряд), поэтому атом электронейтрален (табл. 1).

**Таблица 1. Характеристика элементарных частиц**

Элементарная частица	Заряд, Кл	Условный заряд	Масса, кг	Масса, а. е. м.	Расположение в атоме
Протон ( ${}^1_1p$ )	$1,6 \cdot 10^{-19}$ (положительный)	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007	В ядре
Нейтрон ( ${}^1_0n$ )	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,009	В ядре
Электрон ( $\bar{e}$ )	$1,6 \cdot 10^{-19}$ (отрицательный)	-1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$\approx \frac{1}{1840}$	В электронной оболочке

Протоны и нейтроны называют *нуклонами* (от лат. *nucleus* — «ядро»).

Число протонов соответствует заряду ядра атома ( $Z$ ) и порядковому номеру химического элемента в периодической системе элементов. Сумма протонов и нейтронов определяет **массовое число** ( $A$ ), т. е. массу ядра, выраженную в а. е. м. (только в этом случае общее количество протонов и нейтронов численно равно их общей массе).

■ На самом деле масса ядра атома всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, образующих ядро. Разность между этими величинами называется **дефектом массы**.

Например, сумма масс протонов и нейтронов ядра атома гелия составляет приблизительно 4,032 а. е. м., а масса ядра его атома равна 4,002 а. е. м. В этом случае дефект массы составляет 0,030 а. е. м. Дефект массы характеризует устойчивость атомных ядер и энергию связи протонов и нейтронов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из свободных протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:  $E = mc^2$  (см. с. 4).

В ядре сконцентрирована основная масса атома (электрон приблизительно в 1840 раз легче протона или нейтрона, поэтому при расчетах величину массы электронов не учитывают). Следовательно, атомная масса, рассчитанная в а. е. м. (т. е. относительная атомная масса), численно равна массовому числу.

Электроны определяют качественную характеристику атома — его реакционную способность (т. е. способность образовывать химические связи).

«Химический элемент» — центральное понятие химической статики. На основании электронной теории можно уточнить его определение.

**Химический элемент** — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Важнейшими характеристиками химического элемента являются: заряд ядер составляющих его атомов (и, следовательно, порядковый номер в периодической системе) и относительная атомная масса.

Атомы с одинаковым зарядом ядра могут иметь разное число нейтронов, т. е. разную массу (и, следовательно, массовые числа). Разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массы (и массовые числа), называют **изотопами**.

Совокупность атомов с определенными значениями заряда ядра  $Z$  и массового числа  $A$  называется **нуклидом**. Для обозначения нуклида используют название элемента, к которому через дефис присоединяют значение  $A$  (например, кислород-16, уран-235 и т. д.), или символ химического элемента, рядом с которым сверху слева указано массовое число:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{235}\text{U}$ .

Итак, при обозначении изотопа порядковый номер элемента записывают внизу слева от символа элемента, а массовое число — сверху слева, например:  $^{16}_8\text{O}$ .

Как правило, каждый элемент существует в виде нескольких изотопов. С учетом распространенности изотопов элементов в земной коре вычисляется **относительная атомная масса химического элемента** — это средняя величина массовых чисел его природных изотопов. Например, природный хлор на 75,53 % состоит из изотопа  $^{35}\text{Cl}$  и на 24,47 % — из изотопа  $^{37}\text{Cl}$ , в результате средняя относительная атомная масса элемента хлор равна 35,453.

Атомы химических элементов могут существовать в свободном виде как одиночные атомы (например, благородные газы) или в связанном виде — в составе простых и сложных веществ.



**Простые вещества** — это вещества, образованные атомами одного химического элемента (например, вещество сера состоит из атомов серы).

Химический элемент и простое вещество — разные понятия. Например, два разных вещества кислород  $O_2$  и озон  $O_3$  образованы атомами одного элемента — кислорода.

**Сложные вещества** (химические соединения) — это вещества, образованные атомами нескольких элементов, связанных друг с другом в определенном соотношении. Например, молекулы аммиака  $NH_3$  образованы атомами азота и водорода.

**?** Какие из перечисленных веществ являются простыми, а какие — сложными: железо, хлороводород, азот, кислород, озон, вода, серная кислота, фенол, хлорид натрия, гелий? Запишите их формулы.

Какие из перечисленных веществ являются химическими соединениями и какие — смесями: воздух, мел; мрамор, водяной пар; морская вода, почва?

Каждому простому и сложному веществу присущи такие важнейшие характеристики, как состав, строение и свойства (физические и химические). Состав простых и сложных веществ выражают *химической формулой*. Каждая формула несет в себе информацию о веществе.

**Количество вещества** характеризуется числом структурных частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, условных частиц), содержащихся в системе. В международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят *моль*.

**Моль** — это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг (или 12 г) изотопа углерода  $^{12}C$ .

Масса одного атома углерода —  $1,993 \cdot 10^{-26}$  кг. Если разделить 0,012 кг на массу атома углерода, то в соответствии с указанным определением можно найти число структурных единиц в одном моле *любого* вещества:

$$N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{1,993 \cdot 10^{-26} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$N_A$  — это физическая величина, называемая *постоянной Авогадро* (размерность —  $\text{моль}^{-1}$ ). Она показывает число структурных единиц в 1 моль любого вещества.

Количество вещества определяется формулой:

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}, \text{ где}$$

$n(X)$  — количество вещества X (моль);

$N(X)$  — число частиц X;

$N_A$  — постоянная Авогадро, равная  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

Помимо латинской буквы *n* («эн»), для обозначения количества вещества используют также греческую букву *v* («ню»).

Поскольку масса структурных единиц (атомов, молекул и др.), образующих разнообразные вещества, может быть различной, то даже при одинаковом числе структурных единиц 1 моль этих веществ также имеет *разную массу*.

**Молярная масса вещества  $M(X)$**  — это отношение массы вещества к количеству вещества:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}, \text{ где}$$

$m(X)$  — масса вещества (г, кг);

$n(X)$  — количество вещества (моль).

Единицы измерения молярной массы — г/моль или кг/моль. Молярная масса вещества, состоящего из молекул, численно равна относительной молекулярной массе этого вещества.

**Свойства вещества** — это характерные качества вещества, проявляющиеся главным образом при его изменениях.

**Физическими свойствами** вещества являются значения температуры плавления и кипения, плотность, цвет, летучесть, вязкость и др.

**Химические свойства** — это способность вещества участвовать в химических превращениях.

**Химическая реакция** — это процесс превращения одних веществ в другие. Химические свойства веществ проявляются в химических реакциях и определяются способностью их атомов отдавать, присоединять и перераспределять электроны, поэтому зависят от строения электронных оболочек (прежде всего внешних и предвнешних).

**?** Приведите примеры неорганических и органических реакций. Охарактеризуйте химическую реакцию как процесс превращения веществ, используя имеющиеся у вас знания.

Сущность химической реакции обычно представлена в форме *химического уравнения*, отражающего закон сохранения массы веществ.

Химическое уравнение можно рассматривать как *модель химической реакции*, которая обобщает в себе информацию об этом явлении. Для исследования химических свойств вещества проводят химические опыты.



#### Лабораторные опыты

**1. Нагревание стекла в пламени спиртовки.** Поднесите стеклянную трубку длиной около 30 см к горячей спиртовке и нагрейте ее в центре. Что наблюдаете?

**2. Действие соляной кислоты на мел или мрамор.** Поместите в пробирку 2–3 кусочка мрамора и добавьте несколько капель 10%-го раствора соляной кислоты. Что наблюдаете?

Какие из наблюдаемых процессов являются физическими, а какие — химическими?

**Закон** — это выражение существенных связей и отношений предметов и явлений объективного мира. Поэтому научные законы, в том числе законы химии, являются *инструментом изучения природы*. Главная функция закона — прогностическая.

Между атомами элементов в составе вещества, а также между веществами, вступающими в химическую реакцию (реагентами), и веществами, образующимися в результате реакции (продуктами реакции), существуют строгие количественные соотношения. Эти соотношения подчиняются четырем важнейшим *стехиометрическим законам* (стехиометрия — раздел химии, изучающий количественный состав веществ и количественные изменения веществ в химических реакциях). Вспомним содержание и формулировки законов.



Антуан Лавуазье  
(1743–1794)



Амедео Авогадро  
(1776–1856)

**I. Закон постоянства состава** (Ж. Пруст) — качественный и количественный состав индивидуального химического соединения строго постоянен и не зависит от способа его получения.

**II. Закон сохранения массы вещества** (М.В. Ломоносов, А. Лавуазье) — масса всех веществ, вступающих в реакцию, равна массе всех веществ, образующихся в результате реакции.

**III. Закон объемных отношений газов** (Ж. Гей-Люссак) — объемы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа.

**IV. Закон Авогадро** — в равных объемах газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул. Перечислим *следствия из этого закона*.

1. Один моль разных газов при одинаковых условиях занимает один и тот же объем. При нормальных условиях (0 °C, 101,3 кПа) он составляет приблизительно 22,4 л.

2. Отношение объемов реагирующих веществ, измеренных при одинаковых условиях, равно отношению стехиометрических коэффициентов, т. е. равно отношению количеств этих веществ.

3. При одинаковых температуре и давлении отношение плотностей газов равно отношению их молярных масс:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$



Отношение  $\frac{M_1}{M_2}$  равно *относительной плотности* газа (1) по газу (2), ее обозначают символом  $D$ . Эта зависимость позволяет использовать закон Авогадро для определения молекулярных масс газов:

$$M_1 = D \cdot M_2$$

Если определяют плотность газа (1) по отношению к водороду, то

$$M_1 = D_{\text{H}_2} \cdot M(\text{H}_2) = 2D_{\text{H}_2}$$

Если определяют плотность газа по отношению к воздуху, то

$$M_1 = D_{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = 29D_{\text{возд}},$$

т. к. средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль.

Перечисленные выше законы являются эмпирическими, выведенными непосредственно из опытов. Помимо этих законов, существуют также теоретические фундаментальные законы (периодический закон, закон сохранения массы и энергии и др.).

**Задание.** Приведите примеры опытов и методов, которые обеспечивают вывод важнейших стехиометрических законов и помогают раскрыть их суть.

### Алгоритм раскрытия содержания закона

1. Формулировка и смысл закона.
2. Математическое или графическое выражение закона.
3. Связи и отношения между явлениями или величинами, подчиняющиеся закону.
4. Опыты и факты, подтверждающие справедливость закона.
5. Границы применения закона.
6. Следствия и функции закона.
7. Теоретическое значение и практическое применение закона.

■ Развитие химии дает новые факты, углубляющие наши знания о законах, об их функциях и границах их применения. Например, по мере накопления знаний о составе и строении веществ было выяснено, что **закон постоянства состава**, открытый Ж. Прустом в 1797 г., применим только к молекулярным веществам.

Вещества, состоящие из молекул, одновременно состоят и из определенного количества атомов, имеющих постоянную массу, поэтому состав этих веществ постоянен. Вещества, имеющие немолекулярное строение (ионные соединения, вещества с атомной или металлической кристаллической решеткой, бертоллиды и др.), этому закону не подчиняются.



Жозеф Пруст  
(1754–1826)

Стехиометрические законы применимы для изучения многих химических объектов, их используют для составления химических формул и уравнений реакций. Они позволяют проверять правильность проведения химического опыта, находить количественные характеристики реагентов и продуктов реакции, решать химические задачи.

**Основные понятия.** Вещество • Атом • Молекула • Химический элемент • Масса атомов и молекул • Молярная масса • Постоянная Авогадро • Изотопы • Нуклиды • Моль • Химические реакции • Закон сохранения массы веществ • Закон постоянства состава

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что означают следующие записи:  $\text{Cr}$ ,  $5\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $3\text{H}$ ,  $2\text{Cl}$ ,  $2\text{Cl}_2$ ,  $5\text{CO}_2$ ?
- ▲ 2. Определите, в каких высказываниях железо, азот и кислород упомянуты как простые вещества, а в каких — как элементы: а) нитрат железа (III) образован железом, азотом и кислородом; б) азот и кислород — газы без цвета, запаха и вкуса; в) рыбы дышат кислородом, растворенным в воде; г) железо входит в состав гемоглобина. Рассчитайте относительную молекулярную массу, молярную массу и абсолютную молекулярную массу: а) кислорода; б) азотной кислоты; в) этилацетата.
- ▲ 3. В состав 1 моль оксида серы входит  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов серы и  $18,06 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода. Определите формулу оксида и массовую долю кислорода в этом оксиде.
- 4. В порции вещества массой 7,20 г содержится  $5,42 \cdot 10^{22}$  молекул. Чему равна молярная масса этого вещества?
- 5. При сжигании 12 г органического соединения образовалось 14,4 г воды и оксид углерода (IV), при пропускании которого через раствор гидроксида кальция образовалось 60 г осадка. Определите молекулярную формулу исходного соединения, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,069.
- 6. При н. у. плотность смеси, состоящей из азота и кислорода, составляет 1,35 г/л. Определите объемные доли газов в смеси.
- 7. Определите, в каком количестве вещества хлорида калия содержится столько же атомов калия, сколько его содержится:
  - а) в 5 моль сульфата калия;
  - б) в 50,5 г нитрата калия.
- \* 8. Составьте таблицу известных вам аллотропных форм какого-либо из элементов (фосфора, мышьяка и др.) с их краткой характеристикой.

## § 2. Теория строения атома как научная основа изучения химии

**?** Что собой представляет атом? Дайте его разностороннюю характеристику. Каково строение атома?

От каких факторов зависит способность атома образовывать химические связи? Приведите конкретные примеры.

Опишите состояние электронов в атоме и дайте определение атомной орбитали.

Как вы знаете, *атом* — наименьшая частица простых и сложных веществ, которая в процессе химических превращений не разрушается, а *сохраняется*. Чтобы понять строение веществ и объяснить механизмы и закономерности протекания химических реакций, учеными была создана научная теория строения атома.

**Задание.** Вспомните, что вам известно об атоме из курсов неорганической и органической химии, физики и других источников, охарактеризуйте понятие «атом» с позиций электронной теории.

Атом представляет собой сложную систему взаимодействующих *элементарных частиц*, состоящую из *ядра* (образованного протонами и нейтронами) и *электронной оболочки* — электронов, расположенных в околоядерном пространстве.

В настоящее время наряду с понятием «атом» химики широко используют обобщенное понятие — *атомная частица*. Атомной частицей является изолированный атом и его производные — атомный радикал, атомный ион, атомный ион-радикал, — образующиеся вследствие ионизации или возбуждения атома и способные к самостоятельному существованию (табл. 2).

Таблица 2. Примеры атомных частиц

Атомные частицы	Атом	Радикал	Ион	Ион-радикал
Символы	He, Ar, Ca, Ba	H·, Cl·, Na·	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>

Важно отметить, что электрон имеет *двойственную природу*: он одновременно проявляет свойства и частицы, и волны, т. е. ему свойственен *дуализм*. Как частица электрон имеет массу и заряд. О волновой природе свидетельствует способность электронов к дифракции и интерференции.

Таким образом, электрон обладает двойственной природой (дуализмом) и может быть представлен как *электронное облако*, не имеющее резко очерченных границ. Возможность нахождения электрона в разных частях околоядерного пространства неодинакова, поэтому в электронном облаке имеются области наиболее вероятного нахождения электрона (см. учебник химии для 8 класса, § 48).



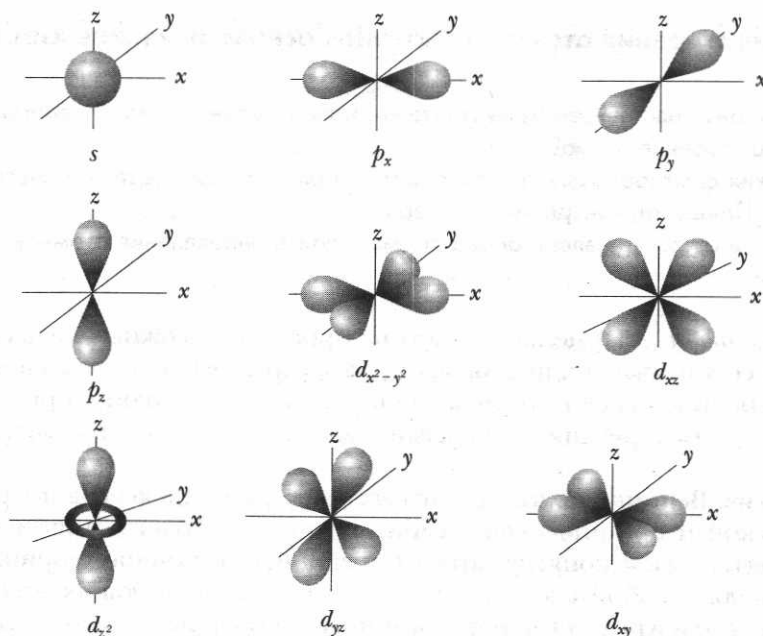


Рис. 1. Формы и расположение в пространстве атомных орбиталей

**Пространство вокруг ядра, в котором вероятность пребывания электрона наибольшая (свыше 90 %), называют атомной орбиталью.**

Существует несколько различных форм атомных орбиталей. Конфигурации и расположение атомных орбиталей изображены на рисунке 1.

Важнейшей характеристикой электрона является его *энергия*. Величина энергии электрона зависит от степени его удаленности от ядра атома.

Согласно теории немецкого физика М. Планка, атомы излучают энергию прерывисто — *квантами*, т. е. мельчайшими (далее неделимыми) порциями.

■ Величины таких квантов связаны с частотой электромагнитных колебаний (световых волн) соотношением  $E = h \cdot \nu$ , где  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота колебаний;  $E$  — энергия кванта. Это соотношение, являющееся математическим выражением одного из фундаментальных законов природы, сыграло важнейшую роль в развитии учения о строении атома, вещества. Французский ученый Луи де Бройль вывел уравнение:  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$ , где  $\lambda$  — длина волны,  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона,  $v$  — скорость движения электрона. Уравнение характеризует электрон как волну. Следствием этого свойства является **квантованность** энергетического состояния электрона.

Таким образом, энергия электрона в атоме — величина квантованная, изменяется дискретно. Поэтому для описания энергетических состояний электрона можно использовать показатели, которые изменяются прерывисто, а не непрерывно. Это так называемые **квантовые числа**. Их четыре. Для каждого электрона характерно свое сочетание значений квантовых чисел.

**Главное квантовое число** ( $n$ ) характеризует нахождение электрона на определенном энергетическом уровне и, следовательно, степень его удаления от ядра.

Величина  $n$  может принимать любые целочисленные значения от 1 до  $\infty$  ( $n = 1, 2, 3... \infty$ ). Электроны, обладающие приблизительно одинаковой энергией, образуют энергетический уровень, обозначаемый цифрами 1, 2, 3, 4... (или буквами — K, L, M, N...). На первом, самом близком к ядру, энергетическом уровне энергия электронов минимальна. Чем дальше электроны от ядра, чем больше номер уровня, на котором они находятся, тем большей энергией они обладают:

$$E_1 < E_2 < E_3 < ... E_n$$

**Побочное (орбитальное) квантовое число** ( $l$ ) показывает, на каком энергетическом подуровне находится электрон. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до  $(n - 1)$  ( $l = 0, 1... n - 1$ ), где  $n$  — главное квантовое число. Число  $l$  определяет форму атомной орбитали независимо от того, на каком энергетическом уровне находится электрон (т. е. независимо от значения главного квантового числа этого электрона).

Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь особой формы. Например, сферическая орбиталь ( $s$ -орбиталь) образована электроном, для которого побочное квантовое число принимает значение  $l = 0$ . Значению  $l = 1$  соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели ( $p$ -орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали при  $l = 2, 3$  и  $4$  ( $d$ -,  $f$ - и  $g$ -орбитали).

**Магнитное квантовое число** ( $m_l$ ) определяет положение атомной орбитали в пространстве.

Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом: оно принимает целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая 0, т. е. каждому значению  $l$  соответствует  $(2l + 1)$  значений магнитного квантового числа. Например, для  $l = 1$  (это электрон, находящийся на  $p$ -орбитали) магнитное квантовое число может принимать три значения:  $-1, 0$  и  $+1$ . Поэтому гантелеобразная  $p$ -орбиталь может занимать три положения в пространстве относительно вектора магнитного или электрического поля (см. рис. 1 и табл. 3).

**Спиновое квантовое число, спин** ( $m_s$ ), характеризует собственный момент количества движения электрона (не связанный с движением вокруг ядра).

Спиновое квантовое число принимает лишь два значения:  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ .

Для двух электронов, находящихся на  $s$ -подуровне четвертого энергетического уровня, наборы всех четырех квантовых чисел выглядят так:

$$1) \quad n = 4; \quad l = 0; \quad m_l = 0; \quad m_s = +\frac{1}{2};$$

$$2) \quad n = 4; \quad l = 0; \quad m_l = 0; \quad m_s = -\frac{1}{2}.$$

**Таблица 3. Заполнение электронами орбиталей двух энергетических уровней**

Основной энергетический уровень, $n$	Максимальное число электронов, $2n^2$	Символы орбиталей	
		$l = 0$	$l = 1$
1	2	1s	—
2	8	2s	$2p_x, 2p_y, 2p_z$

Распределение электронов по атомным орбиталям (АО), называемое *электронной конфигурацией (структурой) атомов*, происходит в соответствии с определенными правилами их заполнения. Перечислим эти правила.

**1. Принцип наименьшей энергии:** в первую очередь электронами заполняются АО с наименьшей энергией. Порядок их заполнения в нейтральных атомах по возрастанию энергии следующий:

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

Этот принцип выражает общее термодинамическое требование к устойчивости системы: максимуму устойчивости системы соответствует минимум ее энергии. В состоянии максимальной устойчивости атомной системы связь электронов с ядром наиболее прочная, и чем ближе к ядру находится электрон, тем прочнее его связь с ним.

**2. Принцип Паули, или принцип запрета:** на одной АО может находиться не более двух электронов, имеющих противоположные значения спинов.

Отсюда следует, что на  $s$ -подуровне (одна  $s$ -орбиталь) может находиться не больше двух электронов, на  $p$ -подуровне (три  $p$ -орбитали) — не больше шести, на  $d$ -подуровне (пять  $d$ -орбиталей) — не больше десяти, а на  $f$ -подуровне (семь  $f$ -орбиталей) — не больше четырнадцати.

**3. Правило Хунда:** при наличии нескольких орбиталей с одинаковой или близкой энергией электроны с параллельными спинами сначала занимают по одному каждую орбиталь (это связано с тем, что образование в ней электронной пары невыгодно из-за сильного взаимного отталкивания электронов). Лишь по мере заполнения всех орбиталей данного подуровня происходит их уплотнение электронами с противоположными спинами.

■ **4. Правило Клечковского.** Последовательность заполнения АО зависит от значений главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел, а энергия электрона возрастает по мере увеличения этих двух квантовых чисел. В периодической последовательности от одного элемента к другому электроны размещаются на орбиталях, расположенных в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ). При одинаковых значениях этой суммы энергия электрона тем выше, чем больше значение главного квантового числа  $n$ . Поэтому первой заполняется АО с меньшим значением главного квантового числа  $n$ , а затем заполнение происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.

Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней можно представить следующим образом:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 5d^1, 4f^{14}, 5d^{2-10}, 6p^6, 7s^2, 6d^1, 5f^{14}, 6d^{2-10}$ . Распределение электронов по уровням и подуровням отражает электронная формула, а для графического описания используют электронные схемы, отражающие электронную конфигурацию атомов:



**Основные понятия.** Электронное облако • Дуализм электрона • Атомная орбиталь • Квантовые числа • Энергетические уровни и подуровни • Электронная конфигурация (структура) атома

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите элемент, в атоме которого содержится 25 электронов. Напишите его электронные схему и формулу.
- 2. Какие значения принимают квантовые числа для каждого из электронов  $3p$ -подуровня?
- 3. Чему равны все квантовые числа для двух электронов, которые находятся на  $4s$ -подуровне?
- \* 4. Напишите эссе по истории становления квантовой механики и квантовой химии.

### § 3. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева в свете электронной теории

- ? В какой форме периодический закон был сформулирован Д.И. Менделеевым? Какова его современная трактовка? В чем их различие? Какова взаимосвязь периодического закона и периодической системы химических элементов? Какие закономерности обобщены законом Д.И. Менделеева и отражены в периодической системе элементов? Объясните причины периодических закономерностей изменения строения и свойств атомов элементов.

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева являются научной основой современной химии, позволившей обобщить все накопленные знания о химических элементах и веществах. Такие понятия, как периодический закон, периодическая система и периодическая таблица, тесно взаимосвязаны, но между этими понятиями существует заметное различие.

**Периодическая система** — это упорядоченное множество химических элементов. Сущность периодической системы заключена во взаимосвязи ее структуры с электронным строением атомов. Это естественная классификация элементов, являющаяся конкретным выражением *периодического закона*.

**Периодические таблицы** — это разные графические формы выражения периодической системы.

Все таблицы, каждая из которых отражает идею периодичности, можно объединить в несколько групп, разных по структуре и логике размещения в них химических элементов.

■ Многие известные ученые, сделавшие вклад в развитие теории строения атома и представлений о периодическом законе, предлагали свои варианты таблиц, отражающих их взгляды на структуру периодической системы. Нет точных данных обо всех когда-либо опубликованных графических вариантах этой фундаментальной закономерности, но ориентировочное их количество — не менее 500. На сегодняшний день существует пять основных форм периодических таблиц:

- 1) короткопериодная (наиболее часто встречающаяся);
- 2) длиннопериодная;
- 3) лестничная;
- 4) радиально-круговая;
- 5) спиралевидная.

С момента открытия Д.И. Менделеевым периодического закона наука сделала большой шаг вперед.

Научные сведения о строении ядра атома и о распределении электронов в атомах позволили рассматривать периодическую систему химических элементов Д.И. Менделеева с позиций физики. Благодаря данным, обобщенным и систематизированным электронной теорией, формулировка периодического закона была усовершенствована и приобрела следующий вид.

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

Если периодический закон отразил глубокую внутреннюю связь между элементами, то теория строения атома позволила раскрыть его *физический смысл*.



• *Главным признаком* и основной количественной характеристикой химического элемента, определяющей его индивидуальность, является заряд ядра ( $Z$ ).

• *Заряд ядра численно равен* числу протонов в ядре и порядковому номеру элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

• *Порядковый номер* является важнейшей характеристикой элемента, определяющей его место в периодической системе.

• *Относительные атомные массы* элементов, приведенные в периодической таблице, представляют собой усредненные значения относительных атомных масс изотопов этих элементов, составляющих природную смесь.

• Атом электронейтрален, поэтому *общее число электронов* в атоме равно числу протонов в ядре, т. е. порядковому номеру элемента ( $Z$ ).

• Электроны располагаются вне ядра атома *на разных энергетических уровнях*.

• Число энергетических уровней, на которых располагаются электроны в невозбужденном атоме, определяется *номером периода*.

• Чем больше номер периода, тем больше энергетических уровней, на которых располагаются электроны, и тем дальше от ядра находятся внешние энергетические уровни.

По мере возрастания зарядов ядер атомов элементов периодически повторяются сходные типы конфигураций внешних оболочек и определяемые ими основные особенности химических свойств элементов. В этом состоит *физический смысл* периодического закона.

*Структура периодической системы* отражает периодические закономерности изменения электронных конфигураций атомов элементов. Она состоит из горизонтальных рядов (периодов) и вертикальных рядов (групп), в которых элементы расположены в порядке увеличения зарядов ядер.

**Период** — это горизонтальный ряд элементов, расположенных по возрастанию порядковых номеров, в котором закономерно изменяются свойства элементов от типично металлических к типично неметаллическим и далее к благородным газам.

Периоды подразделяются на малые и большие. Внутри каждого периода происходит постепенное уменьшение металлических свойств и одновременно рост неметаллических свойств (увеличение сродства к электрону). Эти изменения происходят крупными скачками в малых периодах и меньшими скачками — в больших. Например, в четвертом периоде ослабление металлических свойств происходит лишь у первых семи элементов (от К до Mn), затем идет усиление металлических свойств (от Fe до Cu), после чего вновь происходит их ослабление и усиливаются неметаллические свойства. Подобная закономерность наблюдается во всех больших периодах, однако внутри них имеет место вторичная периодичность.

**Группа** — вертикальный ряд, объединяющий элементы с одинаковой степенью окисления в высших оксидах и сходными свойствами. В пределах одной группы выделяют *главную* и *побочную* подгруппы (А- и В-группы). Подгруппы включают элементы малых периодов и сходные с ними по свойствам элементы

больших периодов. Свойства атомов элементов групп А- и В- с увеличением зарядов ядер изменяются закономерно, но имеют определенные различия (отличаются по своим химическим свойствам).

■ Периодические изменения и периодичность свойств означают повторение электронных структур атомов, физических и химических свойств элементов и их соединений через правильные интервалы. Например, элементы, являющиеся щелочными металлами, галогенами и благородными газами, располагаются в таблице через каждые 8 или 18 элементов.

Кроме перечисленных выше атомных характеристик элементов, в периодах и группах периодической системы закономерно изменяются следующие важные параметры.

**Радиус атома** ( $r_{\text{ат}}$ ) — показатель, который позволяет оценивать приблизительное расстояние между атомами в веществе.

**Энергия ионизации** ( $I$ ) — энергия, необходимая для превращения 1 моль атомов в газовой фазе в 1 моль катионов в газовой фазе.

**Сродство к электрону** ( $E_{\text{ср}}$ ) характеризует способность атома образовывать отрицательно заряженные ионы. **Электроотрицательность** ( $\chi$ ) — условная величина, отражающая способность атома в составе химического соединения смещать к себе электроны (см. учебник химии для 8 класса, § 52).

**Задание.** Проследите, как происходит изменение перечисленных характеристик атома в периодической системе элементов (табл. 4).

**Таблица 4.** Изменение свойств элементов по периодам и главным подгруппам

Свойство	Период	Главная подгруппа
Металлические свойства	→ ослабевают, т. к. увеличивается число валентных электронов на внешнем (предвнешнем для <i>d</i> -элементов) энергетическом уровне	↓ усиливаются, т. к. число валентных электронов постоянно, но увеличивается радиус атома, а связь валентных электронов с ядром ослабевает
Неметаллические свойства	→ усиливаются	↓ ослабевают
Электроотрицательность	→ увеличивается	↓ уменьшается
Радиус атома	уменьшается, т. к. количество энергетических уровней одно и то же, но увеличивается заряд ядра атома и число электронов	увеличивается, т. к. возрастает количество энергетических уровней

Свойство	Период	Главная подгруппа
Валентность по отношению к кислороду	I $\longrightarrow$ VII возрастает	постоянная
Валентность по отношению к водороду	I–II–III–IV–III–II–I	постоянная

- ?** Как наиболее полно и последовательно охарактеризовать элемент по его положению в периодической системе?

### Алгоритм характеристики химического элемента

1. Положение элемента в периодической системе (порядковый номер, период, группа, подгруппа, металл или неметалл).
2. Схема строения атома (заряд ядра; число протонов, нейтронов, электронов; число энергетических уровней; число электронов на внешнем уровне).
3. Электронная формула и электронная схема.
4. Валентные возможности, степени окисления.
5. Простое вещество (формула, тип связи, электронная схема образования — для вещества молекулярного строения).
6. Высший оксид (формула, тип связи, агрегатное состояние, тип кристаллической решетки для твердых веществ, химические свойства).
7. Высший гидроксид (формула, агрегатное состояние, характер).
8. Водородное соединение (формула, схема строения, тип химической связи).
9. Сравнение строения и свойств атомов элемента, форм и свойств его соединений с соседними элементами по подгруппе и по периоду.
10. Общие выводы о строении атомов и свойствах данного элемента и его типичных соединений.

В заключение отметим, в чем состоит **значение периодического закона**.

- Периодический закон отражает взаимосвязь всех химических элементов.
- Периодический закон носит *прогностический характер*, так как позволяет предсказывать новые элементы, новые соединения и их свойства.
- Периодический закон имеет философское значение, так как согласуется с общими законами природы, играет важную роль в формировании научного мировоззрения человека.

**Основные понятия.** Периодический закон • Периодическая система

• Периодическая таблица • Период • Группа

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Атом элемента имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . Определите, какой это элемент, укажите номера периода и группы, в которых он находится, и его наивысшую степень окисления.
- ▲ 2. У каких элементов внешние электронные уровни можно представить следующими электронными формулами:  $2s^2 2p^4$ ,  $4s^2 4p^6$ ,  $3s^1$ ,  $3s^2 3p^1$ ,  $5s^2 5p^3$ ? Напишите названия, символы и порядковые номера этих элементов. К какому электронному семейству относятся каждый из этих элементов?
- ▲ 3. Расположите элементы цезий, барий, германий, стронций и кальций в порядке возрастания их металлических свойств.
- 4. В атоме какого элемента имеется три электрона, для каждого из которых  $n = 3$  и  $l = 1$ ? Чему равно значение  $m_l$  для каждого из этих электронов? На каких орбиталях располагаются эти электроны?
- 5. Как и почему изменяется энергия ионизации атомов элементов в ряду Na, Mg, Al и Mg, Sr, Ba?
- 6. Что называется сродством к электрону? Как изменяется сродство к электрону в следующих рядах элементов: а) O, S, Se; б) F, O, N?
- 7. Относительная электроотрицательность хлора равна 3,0, а серы — 2,5. К какому атому будут смещаться электроны при образовании соединения  $SCl_2$ ? Каковы степени окисления серы и хлора в этом соединении?

## § 4. Общая характеристика *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов.

### Положение металлических и неметаллических элементов в периодической системе

- ? Что собой представляет электронная структура атома и как она зависит от места элемента в периодической системе элементов? Как заполняются электронами электронные уровни и подуровни в атомах элементов разных периодов? Каковы закономерности изменения свойств элементов и их соединений в периодической системе элементов Д.И. Менделеева?

Вы уже хорошо знакомы со строением атомов и их электронных орбиталей, а также с правилами заполнения электронных орбиталей и принципами, лежащими в их основе.

В зависимости от последовательности заполнения электронами разных подуровней в атоме, прежде всего тех, которые заполняются последними, дается классификация элементов (деление на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы). На форзаце учебника размещена таблица, где блоки *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов выделены разными цветами.

**1. Семейство *s*-элементов** — это элементы, в атомах которых последним заполняется *s*-подуровень. Так как на нем может быть не более двух электронов, то каждый период периодической системы начинается двумя *s*-элементами. В целом семейство включает две подгруппы *s*-элементов — IA- и IIA-группы. К *s*-элементам также относят водород и гелий.

Элементы IA-группы (кроме водорода) называют щелочными металлами, так как их гидроксиды (MeOH) являются щелочами. Элементы IIA-группы — это бериллий, магний и четыре щелочноземельных металла: кальций, стронций, барий и радий. В результате реакции щелочноземельных металлов с водой образуются щелочи.

Простые вещества, образованные элементами IA- и IIA-групп, проявляют ярко выраженные восстановительные свойства и высокую химическую активность. В сложных веществах эти элементы имеют степень окисления, равную +1 (IA-группа) или +2 (IIA-группа). Катионы *s*-элементов имеют устойчивые электронные оболочки типа оболочек соответствующих благородных газов.

Ионы *s*-элементов устойчивы к действию окислителей и восстановителей, т. е. окислительно-восстановительные реакции для них не характерны.

**2. Семейство *p*-элементов** — это элементы, у которых в атомах последним заполняется *p*-подуровень внешнего электронного уровня. На *p*-подуровне имеется три атомных орбитали, на которых может быть не более шести электронов. Поэтому к *p*-элементам относят последние шесть элементов каждого периода. Это семейство образуют элементы IIIA–VIIIA-групп периодической системы (всего — 30 *p*-элементов).

Пятнадцать *p*-элементов — типичные неметаллы. Они занимают в таблице Д.И. Менделеева верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор, а основанием — линия, проходящая от бора к астату. Десять других *p*-элементов — типичные металлы. По свойствам к ним близки элементы Al, Ga, In, Ge, Pb, As, Sb, Sn.

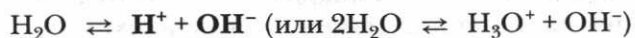
**Задание.** Выпишите символы *p*-элементов, являющихся металлами, и приведите примеры, доказывающие наличие у них металлических свойств. Выявите периодические закономерности изменения свойств *p*-элементов.

**Проблема.** Что можно сказать о кислотнo-оснoвном характере водородных соединений *p*-элементов в водных растворах? Приведите примеры.

Атомы элементов второго периода C, N, O, F образуют водородные соединения: CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF. Метан не вступает в кислотнo-оснoвные взаимодействия. Аммиак, благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме азота, проявляет оснoвные свойства. Его водные растворы имеют щелочную реакцию:



Вода является амфолитом:





Водные растворы фтороводорода имеют кислую реакцию:



Фтороводородная кислота является слабой.

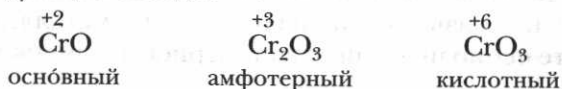
Ионы некоторых *p*-элементов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) обладают способностью к комплексообразованию, например  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ , или входят в состав лигандов:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$  и др. (О комплексных соединениях см. в § 11.)

**3. Семейство *d*-элементов** образовано элементами побочных подгрупп. У *d*-элементов валентными являются девять орбиталей: одна *ns*-орбиталь, три *np*-орбитали и пять  $(n-1)$  *d*-орбиталей. На *d*-подуровне находится пять орбиталей и соответственно не более десяти электронов, поэтому в каждом большом периоде располагается по десять *d*-элементов.

Особенностью *d*-элементов является то, что в их атомах происходит заполнение электронами (от одного до десяти) *d*-подуровня предвнешнего  $(n-1)$  уровня. На *s*-подуровне внешнего (*n*) уровня располагаются один (у Nb, Cr, Mo, Ru, Rh, Pt, Cu, Ag, Au) или два электрона. У Pd отсутствие электронов на этом подуровне обусловлено «провалом» электронов с внешнего уровня.

В периодической системе элементов Д.И. Менделеева в настоящее время насчитывается 35 *d*-элементов. Все они — металлы. Для многих *d*-элементов характерна переменная валентность, что обусловлено наличием свободных валентных *d*-орбиталей и возможностью перехода на них электронов с *s*- и *p*-орбиталей.

В большинстве случаев *d*-элементы проявляют различную степень окисления. Максимальная степень окисления, как правило, совпадает с номером группы. Оксиды и гидроксиды *d*-элементов в зависимости от степени окисления обладают основными или кислотными свойствами, а в промежуточной степени окисления — амфотерными свойствами. Например, элемент хром образует следующие оксиды:



Хотя атомы *d*-элементов способны к увеличению своих валентных возможностей, наличие 1–2 электронов на внешнем энергетическом уровне определяет металлические свойства этих элементов и простых веществ, образуемых ими. Поскольку *d*-элементам свойственна переменная степень окисления, в окислительно-восстановительных реакциях их соединения участвуют в функции как восстановителей, так и окислителей.

Многие *d*-элементы — комплексообразователи. Наличие вакантных орбиталей на внешнем и предвнешнем энергетических уровнях в их атомах и ионах определяет для них роль акцептора электронных пар в комплексных соединениях.

Некоторые *d*-элементы (микроэлементы) в микродозах находятся в почве, т. е. доступны для усвоения растениями. Изменчивость их химических

свойств — способность образовывать комплексы, приобретать различные степени окисления и легко переходить из одной степени окисления в другую — позволяет *d*-элементам выполнять важные ферментативные функции в составе биологически активных соединений. В организме человека семейство *d*-элементов представлено в основном микро- и ультрамикроэлементами.

**Задание.** Составьте таблицу, характеризующую периодичность изменения окислительно-восстановительных свойств соединений *s*-, *p*-, *d*-элементов.

**4. Семейство *f*-элементов** представлено элементами больших периодов (с 5 по 7) с незаполненными *f*-орбиталями третьего снаружи электронного уровня. Число валентных электронов в их атомах равно общему числу электронов на внешнем и незаполненном *f*-подуровне.

По сравнению с 4 и 5 периодами периодической системы 6 и 7 периоды значительно длиннее, так как дополнительно включают в себя по 14 *f*-элементов, имеющих по семь *f*-орбиталей в атомах. Каждая из *f*-орбиталей способна вместить не более 14 электронов. Элементы данного семейства — это **лантаноиды** (их также называют редкоземельными элементами) и **актиноиды**.

Внешние орбитали атомов лантаноидов (ряд элементов от церия до лутетия) аналогичны друг другу (электронная формула:  $4f^n 5s^2 6p^6 6s^2$ ). Следовательно, все эти элементы-аналоги должны быть отнесены к одной группе периодической системы, а именно — к третьей группе шестого периода под № 57–71. Элементы 90–103 рассматривают как аналоги актиния. Их предложено назвать актиноидами. Актиноидов также 14, они характеризуются сходным электронным строением внешних орбиталей (электронная формула:  $5f^n 6s^2 6p^6 7s^2$ ).

**Основные понятия.** Семейства *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов • Лантаноиды  
• Актиноиды

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Выберите *s*-, *p*- и *d*-элементы из ряда: Ba, Mo, Cu, Al, S, Cl, He, Kr, Sr, Fe, Si, P — и обоснуйте свой выбор.
- 2. Приведите примеры реакций, подтверждающие, что оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов имеют основной характер, а оксид и гидроксид бериллия — амфотерный.
- 3. Почему многие *d*-элементы обладают переменной валентностью и переменной степенью окисления? Приведите примеры.
- 4. Определите электронные конфигурации внешнего энергетического уровня (а для *d*-элементов и предвнешнего энергетического подуровня) в атомах следующих элементов: ванадий, мышьяк, никель, барий, медь, хром.
- 5. Составьте схемы строения электронных оболочек атомов хлора, брома и марганца. Что общего в атомах этих элементов? Как это отражается на их взаимном расположении в периодической системе?

- \* 6. Составьте краткий обзор истории изучения электронных структур  $d$ -элементов VIII-группы и некоторых  $f$ -элементов, используя различные источники информации.

#### **Выводы**

1. Теоретические основы общей химии представлены понятиями, законами и теориями, общими для всех разделов курса химии. Основные понятия при установлении их взаимосвязей формируют системы знаний о химическом элементе, о веществе, о химической реакции.
2. Законы химии выражают отношения между объектами, дают им количественное и качественное описание и возможность прогнозировать явления (например, стехиометрические законы).
3. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева — фундаментальная основа изучения, обобщения и систематизации знаний о химических элементах и образованных ими веществах.
4. Теория строения атомов — научная основа объяснения законов, понятий, принципов строения веществ и химических явлений.

## § 5. Химическое познание и его методы

**?** Назовите методы, которые вы использовали при изучении веществ и химических процессов.

Какие методы очистки и идентификации веществ вы знаете?

Дайте характеристику этих методов.

В процессе изучения химии в школе многие из вас успели полюбить эту науку и, возможно, выбрать специальность, связанную с ней. Вы уже познакомились со многими методами научного познания (наблюдение, химический эксперимент, описание, объяснение, сравнение, обобщение и др.). Вы использовали методы очистки и идентификации веществ, химического анализа и синтеза, познакомились с некоторыми методами исследования структуры веществ. При изучении химии в 11 классе ваша учебная деятельность будет усложняться и обогащаться *новыми методами научного познания*. Это позволит вам самостоятельно получать и комплексно применять знания, проводить экспериментальные и теоретические исследования, решать разные проблемы.

В любой науке большое внимание уделяется методологии.

В состав методологического компонента курса химии входят: знания о знаниях (о фактах, понятиях, законах, теориях), о методах и способах рациональной организации учебного и научного познания. В более узком смысле методологию часто рассматривают как учение о методах. Это говорит о важности методов как компонента методологии.

**Методология** — учение о методах и средствах познания, способах организации рациональной исследовательской деятельности.

**Метод** — способ познания окружающей действительности, способ достижения цели, определенным образом упорядоченная деятельность.

*В химической науке метод* — это способ познания и исследования веществ и их превращений. Метод также можно охарактеризовать как путь исследования, как основной инструмент познания и упорядочения научных знаний. Метод отражает совокупность правил и способов познавательной и научно-исследовательской деятельности. Он связан с теорией, в рамках которой применяется.

Многие методы исследования веществ требуют сложной аппаратуры, которая часто связана с ЭВМ и другим оборудованием (рис. 2).



Рис. 2. Современная химическая лаборатория

В науке выделяют два основных уровня научного познания: *эмпирический* и *теоретический*. На каждом из уровней познания используют соответствующие им методы.

**Эмпирический уровень химического познания и его методы.** Эмпирический уровень — это первая ступень познания химии, непосредственно связанная с опытным изучением веществ и их превращений.

Главными методами эмпирического познания являются: *наблюдение* веществ и их явлений в природе, в химической лаборатории, на производстве, *экспериментальное исследование* веществ и *описание* наблюдений и экспериментов.

Ведущим методом является *наблюдение*. Оно осуществляется непосредственно, с помощью органов чувств, или косвенно, с помощью приборов.

В химии изучение веществ и их свойств осуществляется в химическом кабинете при ознакомлении с их образцами и при выполнении *опытов* (растворение веществ, проведение химических реакций и др.), а также при постановке химических экспериментов. В отличие от наблюдения и опыта в *химическом эксперименте* исследователь (ученик) вносит определенные изменения как в сам объект изучения (измельчение вещества, изменение концентрации раствора), так и в условия осуществления его реакций (нагревание, применение катализатора). В некоторых экспериментах осуществляются *измерения* таких физических величин, как масса, плотность, объем, температуры кипения и плавления веществ. Измерения необходимы для описания количественных характеристик веществ и химических реакций и установления химических закономерностей. Д.И. Менделеев широко использовал в своих исследованиях измерения, указывая, что наука начинается тогда, когда начинают измерять.

Наблюдения всегда должны быть целенаправленными. Вспомним опыты, показывающие горение веществ в кислороде (рис. 3).

Метод — обязательный элемент научного познания. Всякий научный метод разрабатывается и объясняется на основе определенной теории, а теория реализует свои функции посредством методов.

**Научным познанием** называется активный и целенаправленный вид деятельности по приобретению знаний и способов их получения. Оно осуществляется на разных уровнях и с помощью разных методов.

Характерной чертой любого метода является его активное применение в познавательной и научно-исследовательской деятельности в единстве с теорией и другими методами.

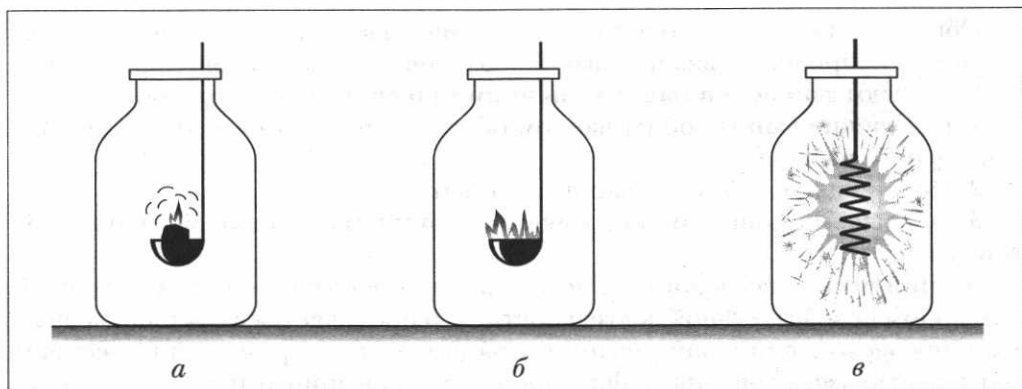


Рис. 3. Горение веществ в кислороде: а — серы, б — угля, в — железа

Без постановки цели наблюдения внимание будет направлено на эффектный процесс горения, а вне его останется не менее важный момент — образование продуктов реакции. Следовательно, при подготовке к опытам надо определять цели и составлять план наблюдений.

Полученные в ходе эмпирического познания данные подвергаются логической обработке (анализу, сравнению, обобщению). Результаты наблюдений опытов и экспериментов фиксируются в описаниях (схемах, таблицах, графиках) (рис. 4).

*Научное описание* — перечисление и фиксация внешних признаков, раскрытие их содержания. В химии используют как *качественное*, так и *количественное описание* наблюдаемых веществ и явлений, предполагающее измерения и расчеты, с помощью которых знания о веществах и их свойствах становятся более точными.

**Задание.** Дайте сравнительное описание физических свойств меди и черенковой серы (см. план сравнительного описания в учебнике химии для 8 класса, § 4).

Требования к описанию следующие: 1) целенаправленность; 2) объективность; 3) простота и ясность; 4) отсутствие противоречивых утверждений; 5) открытость для дальнейшего развития знаний об объекте.

Для описания химических объектов используют научный язык химии, включающий в себя химическую терминологию, номенклатуру и символику.

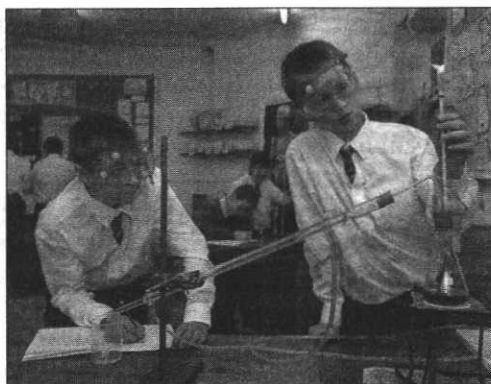


Рис. 4. Выполнение опыта и описание его результатов



Обработка результатов опытного изучения веществ и процессов позволяет получить эмпирические знания (факты, понятия, законы и закономерности).

Различают **три основные стадии эмпирического исследования**:

1. Получение данных об изучаемом объекте с помощью опытов и экспериментального наблюдения.
2. Первичная обработка результатов опыта.
3. Обобщение данных опыта, выявление эмпирических закономерностей, выводы.

Эмпирическое исследование веществ и их превращений является активным видом познавательной деятельности, что проявляется в постановке цели и выборе методов, в планировании и рациональной организации экспериментального исследования, в фиксировании, описании и истолковании его результатов.

**Теоретический уровень познания веществ и его методы.** Если на эмпирическом уровне познания исследуются явления, то на теоретическом — их сущность. Сущность веществ и их явлений невидима. Она представлена совокупностью внутренних, *существенных* признаков, связей, отношений, отражающих всеобщие стороны исследуемого объекта. Например, специфический запах, растворимость, летучесть — это индивидуальные и несущественные для характеристики класса кислот свойства, а способность быть донором протона — общий существенный признак.

*Сущность химических объектов* не выявляется непосредственно в опыте и наблюдениях. Она становится понятна на уровне теоретического анализа и объяснения строения и свойств веществ, причин и условий их реакций.

■ Сущность химических элементов отражает внутренние связи и отношения их количественных (заряд ядра, атомная масса и др.) и зависимых от них качественных характеристик (электронная структура атома, характер элемента и др.), выявляемых и объясняемых на основе современной теории строения атома и учения о периодичности. Раскрытие и объяснение сущности изучаемых объектов и явлений, осуществляемых на базе определенной теории, важны для выявления смысла и значения теоретических знаний.

Выделяют **три стадии теоретического исследования**:

1. Выявление исходной теории как базиса для обобщения и объяснения явлений.
2. Обобщение знаний и построение их теоретических систем.
3. Функциональное применение теоретических системных знаний (функции — описания, объяснения, прогнозирования и моделирования).

Методы теоретического познания — это *теоретические описания, объяснения и обобщения*. Они реализуются с помощью теорий, которые используют для характеристики объектов исследования, для объяснения причин проявления их свойств, для обобщения и введения этих знаний в состав теоретической системы.

**Логические методы** тесно связаны с теоретическими методами познания. В их основе лежат уже известные вам мыслительные приемы: сравнение, анализ и синтез, индукция и дедукция, аналогия и др., составляющие основу интеллектуальной деятельности.

**?** Какие из перечисленных логических методов вы применяли при изучении химии и с какой целью?

**Сравнение** — один из основных логических методов. Изучение любого объекта начинается с того, что его путем сравнения отделяют от других известных объектов и устанавливают сходство с другими родственными объектами. Сравнение лежит в основе классификаций веществ и химических реакций.

**Задание.** Используя метод сравнения, установите сходство и различие в строении и свойствах оксида углерода (IV) и оксида кремния (IV).

**Теоретическое описание** — это описание явлений через теорию. Оно непосредственно связано с объяснением. Например, раскрытие сущности химического элемента на основе теории строения атома и периодической системы. (См. алгоритм характеристики химического элемента в учебнике химии для 8 класса, § 52.)

**Теоретическое объяснение** призвано вскрыть сущность явлений, ответить на главный вопрос: «В чем причина явления?» Примером теоретического объяснения может служить раскрытие периодического изменения свойств элементов в зависимости от возрастания заряда ядра атома и изменения конфигурации электронных оболочек.

**Теоретическое обобщение** заключается в том, что знания определенной области химии о ее объектах подводятся под общие законы и теории в целях их интеграции и систематизации. Так, знания о строении веществ подводятся под современную теорию строения веществ, а знания о химической реакции — под законы сохранения массы и энергии. Теоретическое обобщение — необходимое условие создания теоретических систем знаний.

■ **Логические приемы и методы, применяемые в химии**, — сравнение, индукция, дедукция, аналогия, анализ, синтез и др. Метод сравнения — один из основных в познании химии. Полное сравнение включает два взаимосвязанных процесса: сопоставление и противопоставление (см. учебник химии для 8 класса, § 6, табл. 3 и 4). Без сравнения невозможно познание не только простейших, но и самых сложных явлений природы и общества. Нельзя вывести ни одного научного понятия, не обращаясь к этому методу.

**Сравнительный метод** используют все науки. Для химии особое значение он приобрел благодаря Д.И. Менделееву и его учению о периодичности.

**Индуктивный метод** (от лат. *inductio* — «наведение») — это метод движения познания от частного к общему. Например, чтобы получить общее знание (вывести понятие) о каком-либо классе веществ, надо идти индуктивно от фактов о составе и свойствах отдельных оснований ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  и др.) к общим признакам веществ этого класса.

Индуктивный метод активно используют и на теоретическом уровне познания. Например, следуя от более частных понятий о строении конкретных веществ (химических связей, их состояния и свойств) к общим знаниям о ковалентных или ионных соединениях. В научном познании индукция всегда выступает в единстве с дедукцией. **Дедукция** (от лат. *deductio* — «выведение») — это способ логического вывода знаний от общего к частному. Примерами применения дедуктивного метода могут служить вывод следствий из закона Авогадро, вывод понятия о степени окисления элемента из электронного строения сложного вещества.

**Метод аналогий** (от греч. *analogia* — «соответствие», «сходство») направлен на установление сходства строения, свойств, отношений между разными объектами.

Аналогия широко применяется в современной науке и в обучении химии. Примером аналогии в учебном познании химии служит изучаемое с помощью демонстрационного опыта взаимодействие лития и натрия с водой. На его основе устанавливается вывод, что щелочные металлы активно реагируют с водой с образованием щелочи и водорода. Этот вывод по аналогии переносится на другие щелочные металлы.

Общенаучные методы, используемые в химии для анализа и изучения ее объектов, — диалектический и системный. **Диалектический метод** — наиболее общий и универсальный. Он основан на законах диалектики, известных вам из курса обществознания, и на таких категориях, как материя, движение, время, пространство и др. Главные объекты изучения в химии — вещества — вид материи, а химические реакции — форма ее движения во времени и в пространстве. Ярким примером проявления законов диалектики в природе являются периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Диалектический метод ориентирует познание на всестороннее изучение веществ и реакций, на раскрытие их изменений и развития, на отражение всеобщих признаков, связей и отношений своих объектов в единстве с особенными признаками классов, типов и индивидуальных веществ; на применение в единстве анализа и синтеза, индукции и дедукции, качественного и количественного описания; на движение от конкретного к абстрактному; на раскрытие причинно-следственных связей явлений.

**Системный метод** рассматривает вещества и химические реакции как системы, а знания о них обобщаются в теоретические системы, обладающие такими свойствами, как целостность, структурная организация и функции. Системный метод широко используется для решения комплексных проблем, например прогнозирования свойств неоткрытых химических элементов, моделирования объектов и т. д.

**Основные понятия.** Метод • Научное познание • Методы химического познания

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое методология и каково ее значение в организации химического познания?
- 2. Какие уровни химического познания выделяются в науке? Докажите условность разделения познания и его методов на уровни.
- 3. Раскройте суть и значение эмпирического уровня познания.

- 4. В чем суть значения теоретического уровня познания и его отличие от эмпирического? Приведите примеры и доказательства.
- 5. Сравните основные методы эмпирического и теоретического уровня познания, приведите примеры их использования в обучении и химическом исследовании.
- \* 6. Предложите план опытного и теоретического исследования выбранного химического объекта.
- \* 7. На примере конкретных веществ и знания закономерностей протекания химических реакций выделите важнейшие причинно-следственные связи и укажите их роль в познании этих объектов.

## § 6. Химический эксперимент и его роль в познании природы

- ?** Охарактеризуйте эксперимент как метод химического познания. Каково соотношение эксперимента и опыта, какова его роль в познании природы? Какие виды эксперимента вы выполняли на уроках химии? Дайте их описание.

**Химический эксперимент** — специальный метод химического познания, активное практическое воздействие на исследуемые вещества и другие объекты, изучаемые химией.

Экспериментальный метод — отличительная особенность наук, опирающихся на опыты и конкретные факты, таких как физика, химия, биология, психология, медицина и др. Химия — наука экспериментальная, и хотя она широко использует теоретические методы, экспериментальные исследования занимают в ней приоритетное положение. Химический эксперимент — важнейший метод химии и средство познания природы.

Выполнение эксперимента нуждается в определенной технике, приборах, лабораторном оборудовании, реактивах, в строгом соблюдении техники безопасности. Оно осуществляется в специальных химических лабораториях, а в школе — в химическом кабинете.

В ходе химического эксперимента исследователь сознательно и планомерно вмешивается в природу веществ, в естественный ход протекания процессов или путем непосредственного воздействия на них, или изменяя условия их проявления. Подтвердим это следующим экспериментом. Вам известно, что разложение пероксида водорода является одним из способов получения кислорода в лаборатории. Установим условия возникновения и определим факторы, влияющие на скорость этой реакции (рис. 5).



### Демонстрационный опыт

1. В две укрепленные в штативе пробирки наливаем 3%-й раствор пероксида водорода. Никаких признаков реакции не наблюдается.

Нагреем раствор в пробирках. Мы видим образование газа. С помощью тлеющей лучинки убедимся, что этот газ — кислород. Следовательно, условием возникновения реакции разложения пероксида является нагревание.

2. Добавляем в одну пробирку немного порошка оксида меди (II). Выделение кислорода ускоряется, пузырьков становится больше. Во вторую пробирку добавляем несколько капель ортофосфорной кислоты. Реакция замедляется и постепенно прекращается.

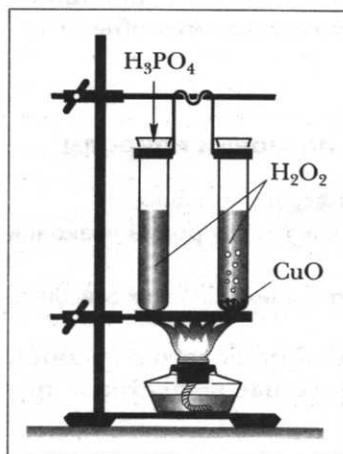


Рис. 5. Разложение пероксида водорода при нагревании

Очевидно, что эксперимент позволил нам установить условие реакции (нагревание) и фактор ее ускорения (добавление оксида меди) и замедления (добавление ортофосфорной кислоты).

Эксперимент всегда планируется. Он начинается с определения цели и проблемы, которая требует экспериментального решения. В любом эксперименте необходимо целенаправленное наблюдение.

Ведущим методом эмпирического познания является *наблюдение*. Наблюдение осуществляется с помощью органов чувств или путем косвенного восприятия химических объектов и процессов через приборы. Для наблюдения, непосредственно связанного с химическими опытами, требуется *определенный план*:

1. Четко сформулированная цель исследования.

2. Выбор объектов.

3. Создание необходимых условий для наблюдения (освещение, инструменты, приборы).

4. Выбор способа записи (кодирования) результатов наблюдений.

5. Организация рациональной деятельности по наблюдению и контроль за выполнением плана работы.

6. Выводы и оценка результатов наблюдения.

В химии изучается не только *качественная* сторона веществ и их свойств, но и *количественная*. Для этого применяются измерения, расчеты, математический аппарат при обработке результатов.

**Задание.** Приведите примеры количественных экспериментов, с которыми вы познакомились на уроках. Дайте описание опытов разложения и синтеза воды. Каковы цели этих опытов?

■ Характер химического эксперимента определяется его целями и функциями. В зависимости от цели обучения и научного исследования эксперимент выполняет разные функции:

- познание реальных веществ, иллюстрация их свойств;
- получение информации о свойствах веществ и условиях их проявления;
- установление эмпирических закономерностей протекания химических реакций (например, влияние факторов на скорость химической реакции);
- основа постановки новых проблем, выдвижения и проверки гипотез;
- подтверждение правильности или ошибочности высказываемых утверждений;
- доказательства аксиом (например, смесь водорода с воздухом взрывоопасна);
- проверка и доказательства действия законов и их следствий, верности теорий, подтверждение и установление их положений и функций.

**Задание.** Проанализируйте некоторые функции экспериментов, проводимых на уроках химии.

Идея эксперимента, цель и план его осуществления в большой степени зависят от теории, поэтому в современном химическом познании эксперимент часто рассматривается как метод эмпирического и теоретического познания.

При проведении эксперимента надо строго соблюдать правила техники безопасности (рис. 6).

Большое значение в проведении эксперимента имеют его предварительная подготовка, проверка необходимости оборудования и реактивов, техника и методика его исполнения, а также контроль за его ходом, объяснение его результатов и устранение последствий.

Результаты экспериментов обязательно фиксируются и истолковываются. Это достигается не только анализом и сравнением полученных данных, но и обращением к теории для объяснения результатов.

Химический эксперимент может быть не только *реальным*, но и *виртуальным*. Виртуальный эксперимент осуществляется с помощью компьютерных программ, построенных на основе имитационного моделирования. Примером может служить *виртуальная аналитическая лаборатория*, в которой проводится моделирование качественных реакций распознавания веществ и их ионов.

Виртуальный эксперимент имеет большое значение тогда, когда реальный эксперимент невозможен или опасен, а также в обучении на стадии подготовки или закрепления реального эксперимента (приемов и последовательности выполнения опытов), при невозможности проведения его из-за отсутствия реактивов и приборов. Однако ничто не может заменить реальный эксперимент, имеющий огромное познавательное значение в изучении веществ и химических реакций.



Рис. 6. Химический эксперимент в школе



*Экспериментальный анализ и синтез* в химическом познании занимают особое место. В химии используются две формы аналитико-синтетических методов:

1. Аналитические экспериментальные методы, которые позволяют практическим путем изучить свойства, состав, строение молекул и других частиц вещества, исследовать механизм химических превращений.

2. Неорганический и органический синтезы, которые позволяют получать вещества с заданными свойствами, а также создавать новые вещества на основе прогнозов, проектов и символики.

В реальном процессе химического исследования обе эти формы взаимосвязаны.

*Химический анализ* представляет собой совокупность химических приемов и действий, направленных на получение данных о составе и структуре вещества путем разложения химического соединения на составляющие его ионы или атомные группы.

Этот метод основан на зависимости между химическими свойствами соединения и его качественным и количественным составом.

Методы химического анализа многообразны. В современной химии выделяют следующие *виды химического анализа*:

1. Органический и неорганический.

2. Качественный и количественный.

3. Макрохимический, полумикрохимический, микрохимический и ультрамикрохимический.

Осуществление этих методов в научно-исследовательской деятельности требует сложной аппаратуры: хроматографов, спектрографов, анализаторов и др. (рис. 7).

Химический анализ, выделяя и изучая части целого, подготавливает условия для понимания химических соединений как целостных образований, где эти части оказывают взаимное влияние друг на друга.

*Химический синтез* — это совокупность конкретных химических приемов

и действий исследователя, направленных на получение (синтез) новых веществ с предполагаемыми свойствами. Производя химический синтез, исследователь исходит из того, что получаемое химическое соединение — это качественно новое образование, отличное от составляющих его частей, а не механическое их объединение.

Химический синтез — важнейший метод познания, с помощью которого изучается строение химических соединений и создаются новые вещества и материалы (рис. 8).



Рис. 7. Газовый хроматограф

Характерной особенностью химического синтеза является то, что он используется как метод получения соединений, в природе не встречающихся. Особое место в этом принадлежит *промышленному органическому синтезу* (схема 1).

С помощью органического синтеза получают разнообразные вещества: искусственные волокна, синтетические каучуки, красители, пластмассы, химические средства защиты сельскохозяйственных растений, синтетические витамины, гормоны, многочисленные лекарственные препараты, горючее для авиамоторов и ракет, взрывчатые вещества и т. д. Ни одна отрасль промышленности не обходится без продуктов органического синтеза. Они также присутствуют и в повседневной жизни человека. Обычно в промышленном органическом синтезе используется дешевое сырье.

Исходя из потребностей общества, постоянно нуждающегося во всё новых веществах и материалах, наука ищет и теоретически обосновывает наиболее перспективные пути синтеза нужных веществ, а современные производства обеспечивают многотоннажный и малоотходный выпуск продуктов.

Современная химия вооружена сегодня разнообразными химическими и физико-химическими экспериментальными и теоретическими методами исследования, образующими комплекс. Только в своем единстве и взаимосвязи разнообразные методы могут обеспечить решение основной проблемы химии — исследования реакционной способности веществ. Взаимосвязь эксперимента и теории, экспериментальных и теоретических методов анализа и синтеза является основой дальнейшего прогресса научного познания.

**Основные понятия.** Химический эксперимент • Химический анализ и синтез • Промышленный органический синтез

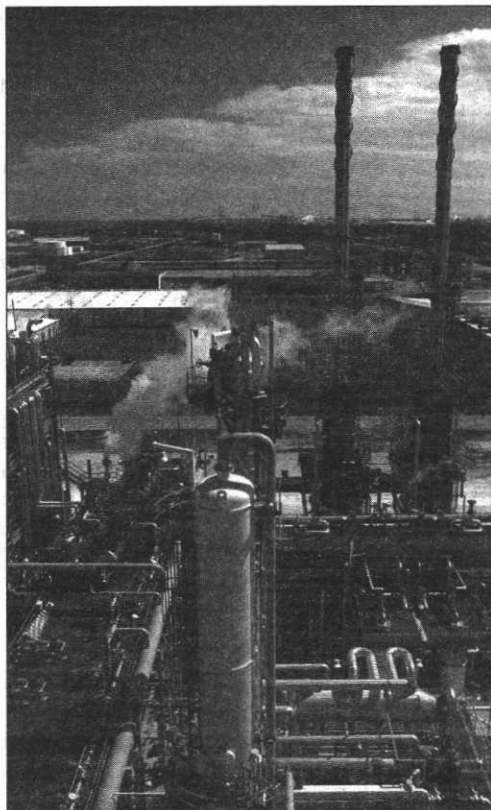


Рис. 8. Современное химическое производство

**Схема 1. Виды промышленного органического синтеза**



### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение химическому эксперименту и раскройте его смысл и значение в химическом познании.
- 2. Охарактеризуйте основные виды и функции химического эксперимента.
- 3. Дайте определение химическому анализу и раскройте его суть и значение.
- 4. Дайте характеристику химическому синтезу. Какие виды органического синтеза вы знаете?
- 5. Приведите примеры реакций, лежащих в основе синтеза пластмасс, дайте их описание.
- \* 6. Составьте схему синтезов на основе этилена и соответствующие уравнения реакции.
- \* 7. Предложите проект выполнения одного из видов химического анализа и дайте его целевое и содержательное обоснование.

## Практическая работа № 1

### Экспериментальный анализ как метод идентификации химических соединений и определения их качественного состава (на примере соединений элементов IIА-группы)

**Цель работы:** использование методики качественного анализа для идентификации веществ.

#### Задание

Вам выданы растворы нитратов: кальция, магния, бария. Идентифицируйте каждое вещество.

#### Ход работы

1. Напишите формулы выданных веществ и проанализируйте их качественный состав.

2. Составьте план экспериментального анализа катионов в предложенных растворах.

3. Подберите реактивы и оборудование для выполнения опытов, соответствующих вашему плану.

4. Оформите в тетради таблицу для занесения в нее результатов исследования веществ. В таблице укажите номера пробирок с исследуемыми веществами, формулы и названия реактивов, используемых для распознавания катионов, наблюдения и выводы.

5. Выполните экспериментальную часть работы. Результаты опытов занесите в таблицу.

6. Напишите уравнения проделанных реакций (для реакций обмена – ионные уравнения), укажите их признаки.

7. Запишите результат исследования: в какой из пробирок находится раствор каждого из выданных вам веществ.

#### Результаты анализа

№ пробирки	Что делали (последовательность распознавания)	Реактив. Что наблюдали	Формула вещества
1			
2			
3			

## § 7. Моделирование в познании химии

**?** В каких целях используется моделирование в изучении химии и в чем его суть? Какие виды моделей использовались в обучении химии и с какой целью? Приведите примеры.

В научном химическом познании широко используются разнообразные модели химических объектов и метод моделирования.

**Моделирование** — один из наиболее часто применяемых методов познания химии. Сущность моделирования заключается в том, что при изучении какого-либо химического явления создается его модель, которая служит объектом исследования этого явления, источником знаний о нем.

Метод моделирования основан на принципе соответствия объекта (оригинала) и его модели (заместителя).

■ Чаще всего этот принцип реализуется на явлении изоморфизма или гомоморфизма. Под **изоморфизмом**, в случае моделирования, понимают тождество или однозначность структур объекта-оригинала и его заместителя-модели в плане соответствия их элементов, связей и отношений. При моделировании на основе **гомоморфизма** используется и менее строгое требование общности модели и оригинала. При гомоморфизме отношения между моделью и оригиналом не являются взаимнооднозначными. Такие модели часто используют в обучении.

Важнейшими свойствами моделей являются: общность их признаков с оригиналом, объективность, упрощенность, наглядность, функциональность, ограничение разнообразия свойств изучаемого через модель реального объекта (рис. 9).

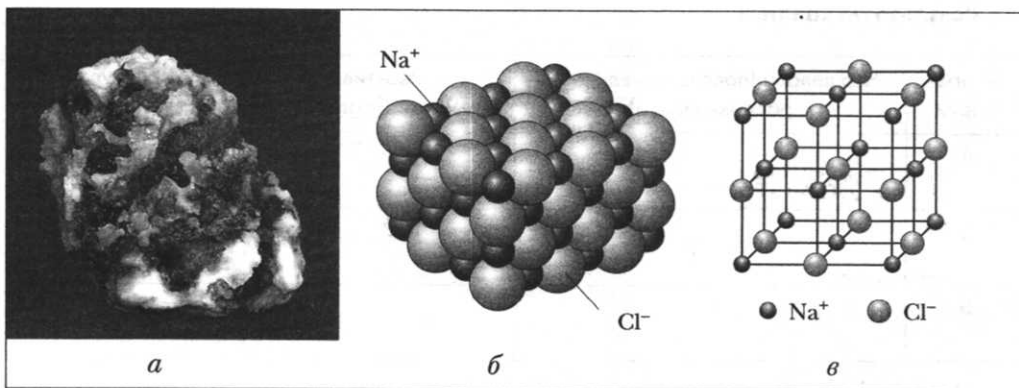


Рис. 9. Природный кристалл и его модели: а — кристалл поваренной соли (галита); б — масштабная модель кристалла; в — модель кристаллической решетки

**Модель** — промежуточное звено между реальным (реальные вещества, их частицы, процессы) и идеальным (понятия, обобщенно отражающие эту реальность). Модели выполняют действия замещения, упрощения и презентации реальных объектов.

Известны разные классификации моделей, которые чаще всего делят на две группы:

- по способу воспроизведения объекта (материальные, идеальные и др.);
- по природе объектов (субстанциональные, функциональные и др.).

Модели, используемые в обучении, чаще делят на материальные и идеальные, некоторые из них (например, модели кристаллических решеток) обладают свойствами и тех и других.

*Материальные модели* можно подразделить на функциональные (действующие модели производств, отдельные узлы технологических установок) и структурные (макеты производств, модели кристаллических решеток).

*Идеальные модели* конструируются мысленно, в сознании, а изображаются с помощью символики и графики. Их можно подразделить на модели, используемые для изучения микромира (например, изображения кристаллической решетки с помощью зарисовки кружков мелких размеров, связанных штрихами) и макромира (знаковые, символические и символика-графические).

Наиболее широко в химии используют структурные модели веществ и их частиц (рис. 10), функциональные модели (динамические модели химических процессов — рис. 11) и символика-

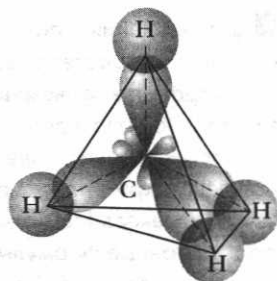


Рис. 10. Структурная модель молекулы метана

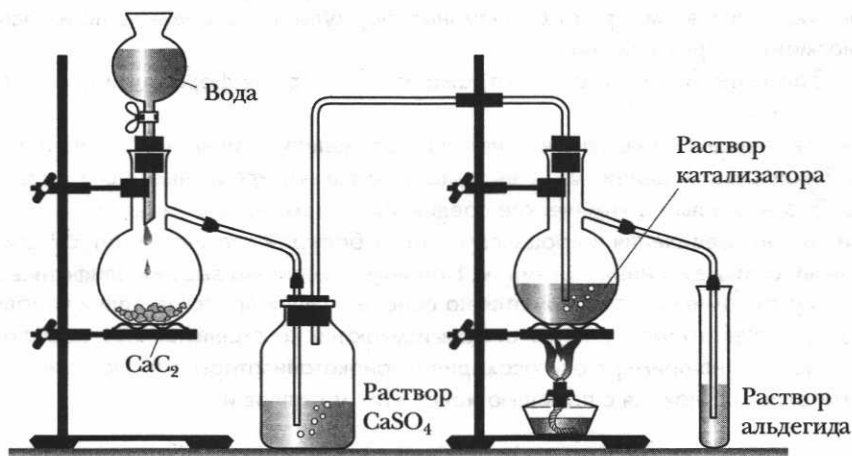
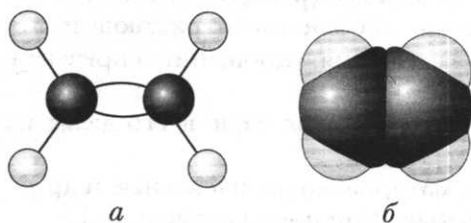


Рис. 11. Функциональная модель динамического процесса (лабораторное получение уксусного альдегида по Кучерову)





**Рис. 12.** Модели молекул этилена:  
*а* — шаростержневая; *б* — масштабная  
 модель Стюарта — Бриггса

треть вещество на разных уровнях его химической организации и описать механизмы его превращений.

■ Для изучения строения вещества широко используют следующие виды структурных моделей: **шаростержневые** модели, отражающие ориентацию валентных связей в пространстве; **объемные**, или **масштабные**, модели (рис. 12); **контурные диаграммы** электронной плотности, показывающие распределение электронной плотности и особенности строения веществ; **стереомодели**, отражающие пространственное строение молекул и кристаллов, расположение в трехмерном пространстве их атомов, атомных комплексов (сегментов), функциональных групп и др. К ним можно отнести и конформационные формулы, отражающие пространственное расположение молекул органических веществ. Со всеми видами этих моделей вы уже знакомы. Наиболее активно используется комплекс структурных моделей в органической химии. Особенностью структурных моделей является возможность предполагать и моделировать строение еще неизвестных веществ, определять новые способы их синтеза. Большую роль в этом играют структурные формулы и построенные на их основе схемы возможных превращений.

**Задание.** Вспомните, что отражают структурные формулы и дополнения к ним ( $\rightarrow$ ,  $\curvearrowright$ ,  $\delta^+$ ,  $\delta^-$ ).

В химии применяют статические и динамические модели химических явлений и процессов. В качестве моделей могут выступать не только идеальные, но и реальные объекты. Это — реальные химические соединения и процессы, заменяющие в исследовании другие соединения и процессы из-за их большей сложности, опасности работы с ними, а также по иным причинам. Например, свойства высших алифатических кислот, спиртов, аминов моделируются на основе низших представителей гомологических рядов. Некоторые свойства белков изучаются на отдельных аминокислотах; полисахаридов — на примере олигосахаридов; биокатализаторы, включающие в свой состав металлы, изучаются с помощью ионов этих металлов и т. д.

Модели — заместители оригиналов (веществ, реакций) должны быть разными и применяться комплексно, так как каждая из них отражает одну сторону реальных объектов.

графические модели (химические формулы, схемы химических, физико-химических и технологических процессов, круговоротов веществ, классификационные схемы, схемы генетических связей).

Особая ценность структурных моделей заключена в том, что они воспроизводят внутреннюю организацию, структуру вещества, которую реально изучить невозможно. Структурные модели позволяют рассмо-

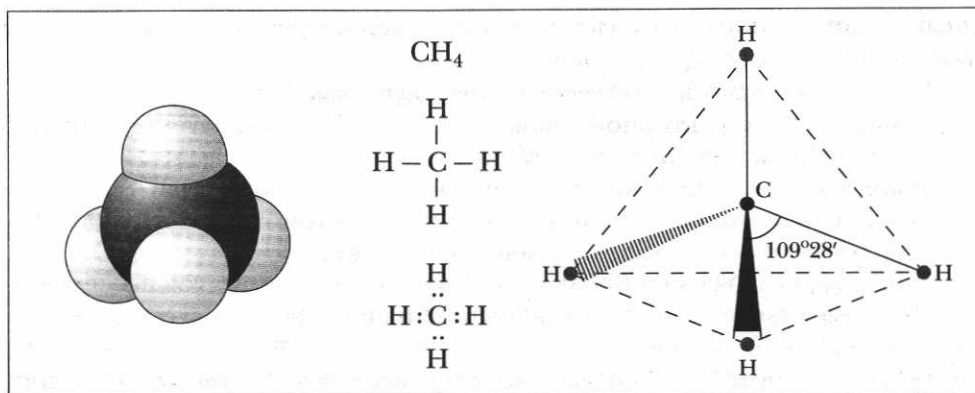


Рис. 13. Формулы и модели молекулы метана

**Проблема.** Какую информацию о молекуле метана несет в себе каждая из формул и моделей, изображенных на рисунке 13?

Методы подобию и построенный на их основе метод моделирования химических соединений и реакций также находят широкое применение в научном исследовании и при изучении химии.

В качестве моделей для отражения сущности и механизмов химических реакций часто используются химический эксперимент, схемы, графики и уравнения. Для демонстрации химико-технологических процессов используют и действующие *динамические модели*: экспериментальные и стендовые установки, наглядно отражающие ход технологического процесса, химизм и стадии производства.

Метод моделирования имеет большое значение в обучении химии. Он помогает изучить внутреннее строение веществ, молекул, кристаллов, структурную и пространственную изомерию органических соединений. Модели незаменимы и для понимания сущности и механизмов химических реакций, особенно схемы (например, схема влияния катализаторов на ход химических реакций). На основе моделей (принципиальных схем химико-технологических процессов, рисунков производственных устройств и аппаратов) можно раскрыть технологические процессы и химизм производств. Символично-графические модели широко используются для классификации веществ и реакций, для отражения их взаимосвязей, для раскрытия сущности химических закономерностей и круговоротов веществ. Схематические модели служат средством для оформления разных систем знаний, отражая в них главное — их структуру. Они являются результатом творческой моделирующей деятельности.

В наших учебниках реализованы различные *функции моделей*.

**Моделирование** — это метод практического или теоретического опосредованного оперирования изучаемым объектом, т. е. практическая или теоретическая деятельность с аналогом исследуемого объекта. Так, в органической химии широко используют символично-графические модели органических

соединений для поиска и моделирования путей новых синтезов, их направлений и условий их осуществления.

*Процесс моделирования состоит из следующих этапов:*

- 1) выделение характерной совокупности свойств исследуемого объекта;
- 2) выбор типа модели и ее создание;
- 3) всестороннее исследование модели;
- 4) перенос знания с модели на оригинал с учетом границ применимости данной модели к исследованию реального объекта;
- 5) опытная проверка и оценка эффективности результатов исследования;
- 6) прогнозирование и проектирование на их основе новых исследований объекта или его аналогов.

Объекты в химической науке рассматриваются как **системы**. Моделирование непосредственно связано с системным подходом, который в настоящее время широко используется в науке и современном обучении. Например, раствор — это однородная система, состоящая из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Как системы рассматриваются атом, молекула, вещество и др. Некоторые объекты химии, имеющие в своем названии слово «система» (дисперсные системы, коллоидные системы и др.), а также сложные логико-теоретические обобщения, выражаются графически, как, например, периодическая система химических элементов.

**Системный подход** — это универсальный способ изучения сложного объекта, рассматриваемого в виде системы. Важнейшими характеристиками системы являются целостность, структурная организация и связанные с ней функции системы. *Системный характер моделирования* выражается в том, что модели фиксируют момент целостности изучаемых объектов в материализованном и условном виде. На системном подходе основывается и метод моделирования. В свою очередь, эффективность системного подхода в системной организации знаний значительно возрастает, если в арсенал его средств включаются модели и метод моделирования. Системное моделирование широко применяется в решении глобальных проблем, например экологических. Оно лежит в основе экологических прогнозов и построения сценариев протекания экологических катастроф.

**Основные понятия.** Моделирование • Модели • Системный подход как метод познания • Химические системы

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Что такое модель и какова ее роль в научном познании?
- ▲ 2. Приведите примеры химических систем и раскройте их признаки.
- 3. На каких принципах задаются модели в науке? Дайте их описание.
- 4. Какой процесс называют моделированием и в чем его суть?
- 5. Назовите виды моделей, используемых в химическом познании.
- 6. Какие модели наиболее адекватно отразят пространственную структуру сложных моделей и динамику их превращения? Приведите примеры.

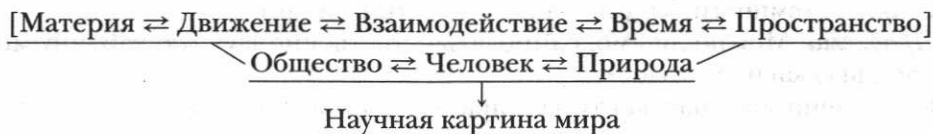
- \* 7. Предложите проект создания теоретической системы знаний химической реакции.
- \* 8. Обращаясь к сети Интернет и к компьютерному моделированию, создайте динамические модели какого-либо органического соединения и его изомеров.

## § 8. Естественнаучная картина мира. Химическая картина природы

- ?** Вспомните, какие общие идеи, законы и положения физики, химии и биологии могут быть отнесены к общим естественнаучным.  
Что такое категории и какие из них наиболее важны в химии?

Химия играет большую роль в создании у человека целостного представления об окружающем его мире веществ, в формировании естественнаучной картины мира и его научного мировоззрения.

**Научная картина мира.** Определенные представления о мире как целостной данности с ее естественным порядком, о своем месте в этом мире существуют у любого человека, хотя они не всегда осознаны. Такое целостное восприятие мира необходимо человеку для ориентации в нем, для понимания явлений, происходящих в окружающем мире, для принятия правильных решений относительно своего поведения и деятельности в окружающей среде. Научная картина мира содержит в себе знания о пространстве и времени, об объектах окружающего мира и их взаимодействиях, о месте человека в мире. Эти общие представления и их взаимосвязи можно отобразить схемой:



Одной из особенностей современной науки является ее интеграция, стремление к объединению теоретических знаний разных областей в целостную систему, разносторонне отражающую объективный мир в его развитии и единстве.

**Научная картина мира — это система научных знаний о природе, обществе, человеке, созданная путем обобщения и систематизации фундаментальных законов, синтеза локальных картин мира и философского осмысления его результатов.**

Единая картина мира создается всеми науками, в том числе философией, которая отражает знание всеобщих свойств и законов, а также включает зна-

ние закономерностей, характерных для основных сфер материального и духовного миров. Эти закономерности исследуются совокупностью наук о природе (естествознание), обществе (обществознание) и духовной деятельности человека (психология, педагогика, культурология и др.). Научная картина мира имеет ярко выраженный междисциплинарный и мировоззренческий характер, поскольку не только отражает систему целостных знаний, взглядов человека на окружающий его мир, но и служит ориентиром его жизненных идеалов, отношений, убеждений и поступков.

**Естественнонаучная картина мира.** Важным компонентом научной картины мира и мировоззрения человека является естественнонаучная картина мира. Ее теоретическое ядро составляют фундаментальные идеи, положения и принципы естествознания, теоретические системы знаний каждой из ее областей. Центральное место здесь занимают естественнонаучные знания (фундаментальные идеи, принципы, законы, теории и общие понятия физики, химии, биологии, математики). В обобщении их результатов интегрирующую роль играют знания курса обществоведения, дающего основы философии, поскольку естественнонаучная картина мира — это особое промежуточное звено между философией и естествознанием, где основополагающее значение имеет понимание материального многообразия и единства природы, законов ее развития, познаваемости ее объектов, условий их существования и их различных взаимодействий.

Переосмысление с позиций современного естествознания и философии форм научных знаний каждого учебного предмета важно для интеграции и синтеза их в единую систему взглядов на природу. К ним относятся: идеи (периодичности, зависимости свойств веществ от строения, усложнения материи), законы и теории (периодический закон, законы сохранения и превращения энергии, электронная теория, квантовая механика и др.), а также принципы (развития, детерминизма, минимума энергии, устойчивого неравновесия, системности, модульности, симметрии и др.).

**Проблема.** Можно ли смоделировать естественнонаучную картину мира и с помощью каких методов?

Естественнонаучная картина мира — не просто сумма знаний разных наук о природе, а синтез универсальных идей и принципов, общих теорий, законов и понятий каждой области естествознания, *локальных картин природы* (физической, химической и др.), пронизанных философскими знаниями.

■ Из всех локальных картин природы наиболее исследована *физическая картина*, т. к. физика долгое время занимала лидирующее положение в естествознании.

В настоящее время особое значение в естественнонаучной картине мира имеют химическая и биологическая картины природы, отражающие единство и взаимосвязь неживого и живого. Так, химия при формулировании своих теорий использует некоторые положения, заимствованные из физики, но не превращает их в физические теории, поскольку главным здесь будет отражение химической специфики явлений и объектов природы. Например, элементарный акт химического взаимодействия — объект изучения и химии, и физики. Но реальный химический процесс — более слож-

ный, не сводимый лишь к элементарным актам, к законам квантовой механики. Взаимобусловленность всех процессов химического превращения порождает новые присущие этим явлениям химические закономерности, например термодинамические. Задача заключается в том, чтобы выделить особенности каждой из локальных картин природы, чтобы затем объединить возможности всех естественных предметов для изучения сложных форм организации материи, целостного восприятия природы и решения комплексных проблем.

**Химическая картина природы.** Химия вносит существенный вклад в формирование естественнонаучной картины мира через ее химический аспект. Химическая картина природы — это предельная форма обобщения и систематизации химического знания, взгляд химической науки на окружающий человека мир веществ, основанный на философских категориях и теории познания.

В формировании химической картины природы приоритетная роль принадлежит *теоретическим знаниям химии*. Школьный курс химии содержит богатый теоретический и фактический материал для обобщений и мировоззренческих выводов, лежащих в основе понимания химической картины природы.

Особое место в блоке теоретических знаний по химии имеют научные *идеи*: периодичности, зависимости свойств веществ от их строения и химических реакций от природы веществ и внешних факторов, химической организации, усложнения и генетической связи веществ, а также *фундаментальные законы, теории и понятия химии*.

Среди теоретических знаний ведущую роль играют периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева, современные теории строения атома и вещества, теория электролитов, закономерности протекания химических реакций и др. Все они отражают в себе законы и принципы диалектики.

Значение периодического закона состоит в том, что он является законом о единстве и взаимосвязи химических элементов. *Периодический закон и периодическая система* позволяют объединить сведения о свойствах элементов и образованных ими простых и сложных веществах в единую систему знаний. Велика их роль и в обосновании учения о единстве мира, о всеобщих, естественных связях в природе, в раскрытии научной картины мира.

Большая роль в создании целостного химического взгляда на природу принадлежит также *современной теории строения веществ, теории электролитической диссоциации* и другим ведущим теориям химии. Так, электронная теория дает общее представление о единстве мира веществ и их превращениях, обеспечивает объяснение сущности и закономерностей их строения и протекания их реакций. Теория электролитов, основанная на электронных представлениях, расширяет знания о многообразии форм существования материи (ионы, комплексы и др.), о взаимосвязи химической статики и динамики. Это вопросы взаимодействия электролитов со средой, гидратированных ионов как активированных комплексов, вопросы многообразия превращений, зависящих от индивидуальности элементов, а также различия форм их существования в разных условиях и т. д.



Большой вклад в формирование химической и научной картин мира вносит органическая химия с ее современной теорией строения химических соединений, разнообразием и взаимосвязями их классов, типов химических реакций. Велика роль органической химии в создании связи неживой и живой природы, роль органических синтезов в образовании «второй, рукотворной, природы», в понимании масштабов влияния человека на природу.

**Проблема.** Можно ли доказать наличие у теории строения органических соединений мировоззренческой функции?

Особую системообразующую функцию в формировании химической картины природы и естественнонаучной картины мира выполняют многочисленные химические закономерности, круговороты элементов в природе, причинно-следственные и генетические связи, являющиеся постоянным объектом познания химии.

Эволюционное развитие науки химии на разных исторических этапах было тесно связано как с социально-экономическими и политическими условиями развития общества, так и с развитием производства, с удовлетворением материальных потребностей людей, с уровнем их общей культуры, с потребностью более глубокого познания окружающей природы.

*Производственный аспект химии* включается в химическую картину природы уже потому, что значительный массив знаний о ней есть определенный способ решения проблемы синтеза веществ. Непреходящей задачей химии на разных этапах ее развития было, есть и будет исследование строения и свойств веществ в целях получения новых необходимых для человека веществ и материалов с заданными качествами.

Особое значение имеет прикладная химия, связанная не только с развитием химической технологии, давшей человечеству «вторую природу», множество полезных новых веществ и материалов, но и с разнообразием их применения, с культурой потребления.

Интеграция химии и других наук способствовала возникновению ряда новых, смежных с ними областей: биохимии, геохимии, физической химии, химической экологии, биогеохимии и др., которые расширяют знания о природе, о ее многообразии, единстве и целостности.

*Специфика химической картины природы* состоит в том, что она представляет собой одновременно и предельную форму систематизации химического знания, и такой уровень обобщения, который предполагает выход за пределы химического знания, т. е. использует знания других естественных наук и философии (обществознания). Химическая картина природы обладает интегративной, методологической, эвристической, поисковой и мировоззренческой функциями. Их практическая реализация позволяет решать комплексные социальные, природные и личные проблемы.

**Основные понятия.** Научная картина мира • Естественнонаучная картина мира • Химическая картина природы

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что представляет собой научная картина мира и каково ее значение?
- ▲ 2. Дайте определение химической картины мира, раскройте ее смысл и значение.
- 3. Почему химическую картину мира можно рассматривать как модель? Приведите доказательства.
- 4. Почему периодический закон является законом природы и какова его роль в понимании научной картины мира?
- \* 5. Можно ли считать справедливым положение, что круговорот веществ связан с зарождением жизни на Земле? Сформулируйте вашу гипотезу и дайте аргументированные объяснения.
- \* 6. Установите взаимосвязи химических, общенаучных и философских законов, категорий, понятий в формировании блока естественнонаучной картины мира и выразите его содержание в форме таблицы или схемы.

### Методология учения о периодичности как единство методов эмпирического и теоретического познания

(Дополнительный материал к главе 2)

Примером взаимосвязи эмпирического и теоретического познания и их методов в химическом исследовании может служить методология учения о периодичности. В своем исследовании Д.И. Менделеев использовал два основных метода: **сравнительный метод** и **системный подход**. Когда ученый приступил к исследованию, в химии уже накопились данные о большом количестве элементов, были известны 64 элемента, но не существовало их системы, в которой остро нуждалась наука. Менделеев определил цель — раскрыть сущность связи химических элементов. Используя сравнительный метод и совокупность знаний об элементах и их соединениях, опираясь при этом на экспериментальные данные о свойствах простых веществ и соединений, понятия «состав», «форма соединения», «валентность», а также другие положения атомно-молекулярного учения, Менделеев установил связь между количественной (атомный вес) и качественной (свойства элементов и образованных ими простых и сложных веществ) характеристиками элементов. Затем на этой основе с учетом представлений об индивидуальных, специфичных и общих свойствах элементов, используя приемы сравнения, аналогии и др., он расположил элементы в ряды по горизонтали и вертикали, выявил определенную повторяемость, периодичность изменения их свойств в зависимости от их атомного веса.

Вскрыв сущность связи элементов и их количественных и качественных характеристик, а также учитывая периодичность свойств, он приступил к созданию периодической системы. Расположив элементы в вертикальные и горизонтальные ряды, перемещая и группируя в них элементы с близкими значениями атомного веса, но разными свойствами, объединяя элементы-аналоги, Менделеев установил в этих рядах и группах периодические закономерности, создал периодическую систему. Она является лаконичной, действенной

и выразительной формой математического описания периодического закона, поскольку система — это строго математическая категория, означающая упорядоченное (а в ней каждый элемент имеет свой порядковый номер) множество. Периодическая система в наглядной и обзорной форме отражает взаимосвязь всех элементов.

Логическим продолжением этой работы было создание таблицы элементов, вариант которой размещен на форзаце ваших учебников химии. Результатом сравнительного метода, системного подхода к обобщению данных исследования было появление периодического закона, раскрывающего сущность связей и отношений элементов, в котором эмпирические знания об элементах и их соединениях превращаются в теоретические.

Последующая работа над «Основами химии» позволила Менделееву развить всю совокупность исследования элементов в теорию — учение о периодичности (термин «учение о периодичности» ввел сам Менделеев для обозначения совокупности теоретических представлений, связанных с использованием периодического закона и системы элементов в научных и учебных целях). Вам уже известна история элемента галлия, предсказанного Д.И. Менделеевым в подтверждение своего закона и экспериментально полученного де Буабодраном, и другие исторические факты. В дальнейшем Д.И. Менделеев и его последователи активно использовали периодический закон и систему элементов для предсказания свойств неоткрытых, неизвестных еще элементов, а также для оценки новых открытий и для систематизации известных форм организации веществ.

Учение о периодичности прошло три этапа в своем развитии: 1) эмпирический (связанный с выявлением характера изменения свойств элементов до создания теории строения атомов), 2) квантовомеханический (объяснение электронного и пространственного строения элементов и соединений на основе электронных представлений), 3) общенаучный (как синтез знаний об элементах и об их индивидуальности). В настоящее время учение о периодичности выступает как теоретическая система функционирующего знания, внесшая огромный вклад в создание естественнонаучной картины мира.

### **Творческие задания**

- \* 1. Проанализируйте историю открытия периодического закона, а также систему методов и подходов к его открытию и созданию периодической системы.
- \* 2. Раскройте роль сравнительного метода в установлении периодического закона и создании периодической системы и взаимное влияние их на развитие этого метода.

### **Выводы**

1. Методология — учение о методах и средствах познания, способах организации рациональной исследовательской деятельности.
2. Познание веществ и их превращений осуществляется на двух взаимосвязанных уровнях познания. Эмпирический уровень — непосредственное изучение реальных веществ и явлений с помощью наблюдения, эксперимента, фиксации и описания в целях получения знаний. Теоретический уровень — изучение внутрен-

ней сущности веществ и их превращений с помощью анализа и синтеза, объяснения, обобщения, моделирования и др.

**3.** Методы в химии — способы получения химических знаний путем целенаправленной познавательной деятельности по изучению веществ и их превращений.

**4.** В химии применяют методы: общенаучные (эмпирические, логические, теоретические) и частнонаучные (химические — экспериментальный анализ и синтез, хроматография и др.; экспериментально-теоретические — кинетические, термодинамические и др.; физические — дифракционные, метод структурного анализа и др.; химико-логические — сравнения, аналогии).

**5.** Химический эксперимент — важнейший метод химического познания и активного воздействия на изучаемые вещества и другие объекты химии. В процессе исследования химический эксперимент служит источником информации, основой для вывода химических закономерностей и постановки проблем, средством проверки гипотез, доказательств теорий и законов и др. Эксперимент бывает реальный, мысленный и виртуальный; качественный и количественный. Особое значение в химии имеют разные виды экспериментального анализа и синтеза соединений.

**6.** Высшим уровнем обобщения и систематизации химических знаний и их теоретических систем является химическая картина природы, формируемая с помощью методов теоретического обобщения и категориального синтеза, системного подхода и диалектического метода.

**7.** Химическая картина природы — важный компонент естествонаучной картины мира как результата межпредметной интеграции и синтеза локальных картин природы и их философского осмысления. Она — важный ориентир поведения человека в окружающей среде и компонент научного мировоззрения.

## § 9. Химическая связь и ее виды

- Как и по какой причине происходит химическое взаимодействие атомов? Какие атомы способны к образованию химической связи с другими атомами? Что такое химическая связь? Как изменяются электронные структуры атомов при образовании химической связи?

Современная теория строения атома позволяет объяснить причину и механизм образования веществ из атомов, ионов и молекул, а также предсказать это явление, в основе которого — химическая связь.

В природе химические элементы практически не встречаются в виде изолированных атомов (см. § 1), кроме благородных газов, имеющих устойчивые конфигурации электронных оболочек. Большинство атомов обладает реакционной способностью: они имеют в электронной оболочке внешнего слоя (предвнешнего в случае *d*-элементов) *неспаренные* электроны или свободные орбитали. При сближении пары атомов их неспаренные электроны взаимодействуют, если они обладают антипараллельными спинами. При этом вероятность нахождения электронов в области между ядрами взаимодействующих атомов оказывается выше, чем в любой другой точке пространства вокруг ядер. Доказано, что в пространстве между ядрами возрастает *электронная плотность*. Это способствует их притяжению, электронные облака перекрываются, образуются *электронные пары*, и между атомами возникает *химическая связь*.

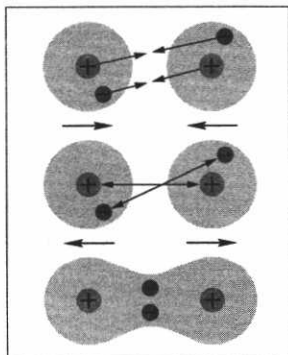


Рис. 14. Образование молекулы водорода

Для рассмотрения процесса взаимодействия таких атомов вновь обратимся к образованию молекулы водорода (рис. 14).

При сближении двух атомов водорода ядро одного из них притягивает электронное облако другого и наоборот — внутренняя энергия системы при этом уменьшается, а электронная плотность между атомами увеличивается. Одновременно при сближении происходит отталкивание между ядрами атомов и между электронами — энергия системы при этом возрастает. Если общая энергия си-

стемы при этих процессах уменьшается, между атомами возникает химическая связь.

В связи с этим уточним определение химической связи.

**Химическая связь — это электронно-ядерное взаимодействие атомов, связанное с перестройкой их электронных структур и выделением энергии, обеспечивающее образование химических соединений разных форм.**

Химическая связь представляет собой совокупность сил, которые связывают и удерживают атомы или ионы вместе в виде устойчивых структур (молекул, ионных и атомных кристаллов и др.).

- ?** Какое состояние атома является возбужденным?  
При каких условиях происходит возбуждение атома?  
Почему атомы некоторых элементов 2 периода периодической системы не обладают способностью к возбуждению? Приведите примеры.

Электроны, участвующие в образовании химической связи, носят название **валентных электронов**. Валентными являются *неспаренные* и *спаренные* электроны, если они: а) разъединены и размещены на свободных орбиталях внешнего (предвнешнего) электронного слоя атома и принимают участие в образовании химической связи; б) участвуют в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Электроны могут разъединиться, как правило, в тех атомах, которые имеют свободные орбитали — *p*- или *d*-. При этом атом переходит в **возбужденное состояние**, увеличивая свои *валентные возможности*.

**Валентность** — способность атома образовывать химические связи. Она характеризуется числом электронных пар, образующихся при взаимодействии данного атома с другими атомами.

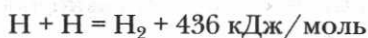
Различают разные виды химической связи (ковалентная, ионная, металлическая) в зависимости от того, как общая электронная пара размещается по отношению к ядрам взаимодействующих атомов.

Образование химической связи всегда сопровождается выделением энергии. С позиций термодинамики причиной образования химических связей является уменьшение энергии системы, что увеличивает ее прочность (мерой прочности является *энергия связи*).

**Энергия связи ( $E_{\text{св}}$ )** — это энергия, выделяющаяся в процессе образования химической связи и характеризующая прочность этой связи. Разрыв химической связи сопровождается поглощением того же количества энергии (теплоты), которое выделилось при формировании связи.

Молекула водорода, одна из наиболее прочных.

При образовании связей в 1 моль водорода выделяется 436 кДж теплоты:





Такое же количество энергии затрачивается на разрыв связей в 1 моль вещества водорода:

$$\text{H}_2 = 2\text{H} - 436 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, энергия химической связи Н—Н составляет 436 кДж/моль.

**?** Если известна величина энергии, выделяющаяся при образовании 1 моль водорода, можно ли подсчитать, сколько энергии выделяется при образовании одной молекулы водорода? Каким образом?

Химические соединения образуются в ходе химических реакций. При этом электронная структура атомов-участников существенно перестраивается и, следовательно, меняются их свойства. В химическую связь могут вступать не только атомы, но и молекулы за счет межмолекулярных взаимодействий.

**?** Какие виды химической связи вам известны? Дайте их классификацию. Какую связь называют ковалентной? Какими свойствами она обладает? Какие виды ковалентной связи вам известны?

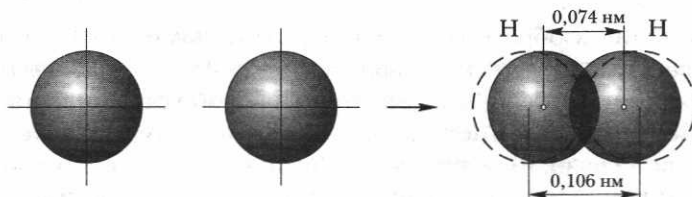


Рис. 15. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

**Ковалентная связь.** Вы уже рассмотрели образование ковалентной связи на примере молекулы водорода (рис. 15).

Химическую связь, образованную за счет общей пары электронов, занимающей одну орбиталь, называют **ковалентной**. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной.

**Неполярная ковалентная связь** образуется между атомами элементов, имеющих одинаковую электроотрицательность. При этом общая электронная пара расположена симметрично относительно ядер атомов. Неполярная ковалентная связь возникает между атомами одного элемента, например в простых веществах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ).

**Полярная ковалентная связь** образуется между атомами разных элементов, имеющих разную электроотрицательность (ЭО). При этом общая электронная пара смещена к атому элемента с большей ЭО. На атоме элемента с меньшей ЭО формируется частичный положительный ( $\delta^+$ ) заряд, а на атоме элемента с большей ЭО — частичный отрицательный ( $\delta^-$ ) заряд. Молекулы многих веществ с полярной связью представляют собой **диполи** — системы, имеющие два равных по величине, но противоположных по знаку заряда, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

■ Молекулы некоторых соединений с полярной связью, имеющие линейную структуру, характеризуются симметричным распределением зарядов, а потому не являются полярными (т. е. диполями), например  $O=C=O$ . У молекул, имеющих угловое строение ( $SO_2$ ,  $H_2O$  и др.), заряды распределяются несимметрично, поэтому они полярны (т. е. диполи). Показателем полярности связи служит величина ее дипольного момента  $\mu$ .

Кроме энергии связи, образовавшаяся молекула характеризуется длиной связи, определяющей расстояние между ядрами. Чем выше энергия связи и чем короче межъядерное расстояние, тем прочнее химическая связь, тем устойчивее соединение и тем труднее оно распадается при воздействии других веществ. Важными характеристиками химической связи являются также ее ненасыщенность (способность атома образовывать ограниченное число связей) и направленность, которая обуславливает пространственную структуру молекул.

**Задание.** Выберите формулы веществ с полярной и неполярной ковалентными связями:  $Cl_2$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ .

Ковалентные связи различаются по механизмам образования.

Образование ковалентной связи (общей электронной пары) может происходить двумя путями:

1) по обменному механизму, когда каждый атом дает один электрон на образование общей электронной пары (рис. 16). Например, так образуются молекулы  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  и др.;

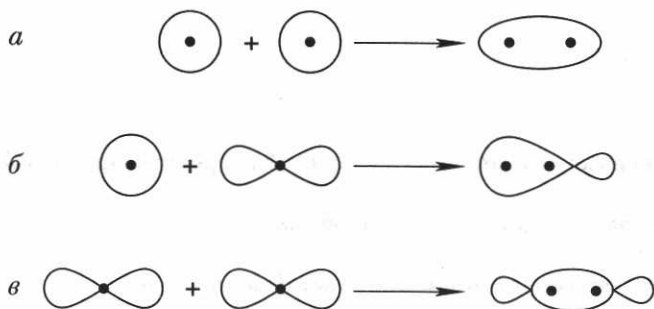
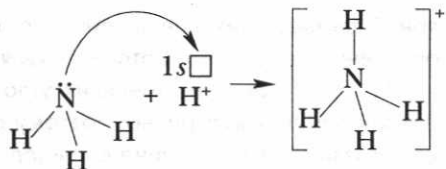


Рис. 16. Образование химической связи по обменному механизму:

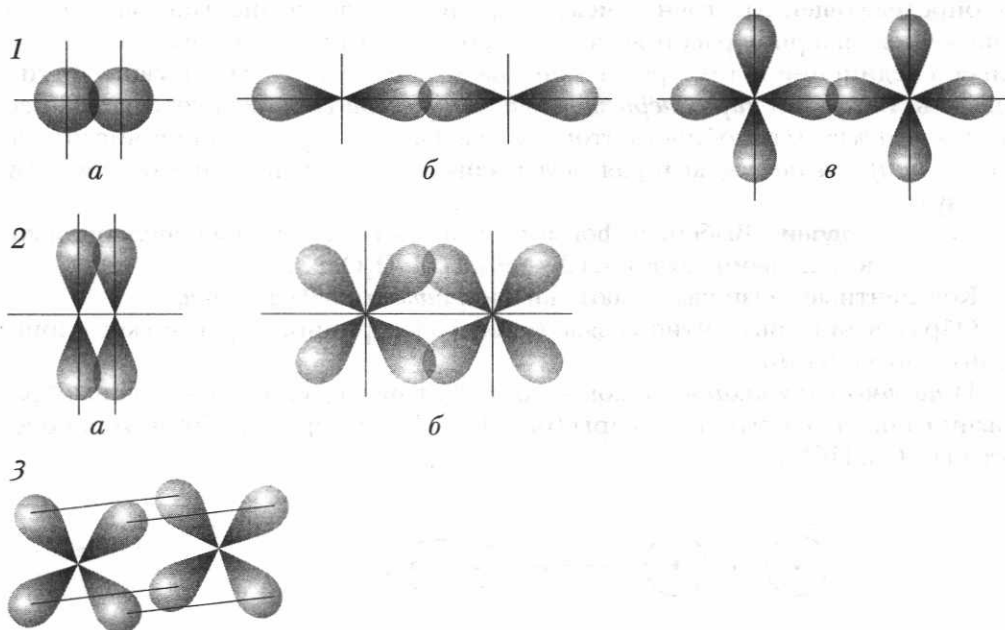
а — за счет двух  $s$ -электронов; б — за счет одного  $s$ - и одного  $p$ -электрона;

в — за счет двух  $p$ -электронов (с образованием  $\sigma$ -связи)

2) по донорно-акцепторному механизму, когда один атом (донор) предоставляет электронную пару, а второй (акцептор) — вакантную орбиталь. Так, например, возникает связь между ионом водорода и молекулой аммиака:



Также химические связи различаются по способу перекрывания атомных орбиталей (рис. 17).



**Рис. 17.** Формы ковалентных связей в зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей:

- 1 —  $\sigma$ -связь: а — за счет двух  $s$ -электронов; б — за счет двух  $p$ -электронов; в — за счет двух  $d$ -электронов;  
 2 —  $\pi$ -связь: а — за счет двух  $p$ -электронов; б — за счет двух  $d$ -электронов;  
 3 —  $\delta$ -связь, образованная за счет двух  $d$ -электронов

**$\sigma$ -связь** («сигма-связь») — область перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов; между каждой парой атомов может быть только одна  $\sigma$ -связь, т. е. одинарная связь — всегда  $\sigma$ -связь;

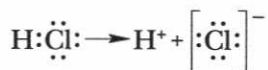
**$\pi$ -связь** («пи-связь») — две области перекрывания атомных орбиталей расположены на линии, перпендикулярной той, которая соединяет центры взаимодействующих атомов (т. е. перпендикулярной линии  $\sigma$ -связи);  $\pi$ -связь может только дополнять  $\sigma$ -связь в двойной или тройной связи;

**δ-связь** («дельта-связь») — все четыре лопасти *d*-орбиталей, расположенные в параллельных плоскостях, перекрываются.

■ **Разрыв ковалентной связи** может происходить по гомолитическому механизму. При этом симметричный разрыв связи приводит к образованию свободных радикалов:



Несимметричный разрыв связи по гетеролитическому механизму оканчивается образованием заряженных частиц — ионов.



□ Что называют гибридизацией атомных орбиталей?

**Гибридизация атомных орбиталей.** Часто химические связи образуются за счет электронов, расположенных на разных атомных орбиталях. Например, у атомов бериллия, бора и углерода, находящихся в возбужденном состоянии, в образовании химических связей одновременно принимают участие *s*- и *p*-электроны. Несмотря на разную форму этих орбиталей, связи оказываются равноценными и располагаются симметрично, что обеспечивается гибридизацией.

**Гибридизация атомных орбиталей** — это прием, применяемый для квантово-химического описания взаимодействия различных по форме, но близких по энергии атомных орбиталей, при котором происходит их смешивание и выравнивание по форме и энергии. Предполагается, что в гибридизации могут участвовать атомные орбитали, не занятые электронами (вакантные), а также орбитали с неспаренными электронами и неподеленными электронными парами.


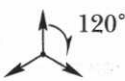
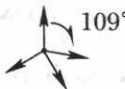


В результате гибридизации появляются *новые гибридные орбитали*, которые ориентируются в пространстве таким образом, чтобы после их перекрывания с орбиталями других атомов образующиеся электронные пары оказались максимально удаленными друг от друга. Это сводит к минимуму энергию отталкивания электронов в молекуле.

Форма частиц, возникающих при образовании ковалентных связей, в которых участвуют гибридные атомные орбитали, зависит от числа и типа этих орбиталей (табл. 5).

**Задание.** Изобразите схему перекрывания атомных орбиталей в молекулах  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BeBr}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

■ На практике вначале экспериментально устанавливают геометрическую структуру молекулы, после чего описывают тип и форму атомных орбиталей, участвующих в ее образовании. Например, пространственная структура молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  близка к тетраэдрической. Известно, что такая конфигурация возможна в том случае,

**Таблица 5. Геометрическая конфигурация молекул (ионов) при различном типе гибридизации орбиталей центрального атома**

Тип гибридизации	Пространственная форма молекулы или иона	Примеры
$sp$	 Линейная	$\text{BeCl}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
$sp^2$	 Треугольная	$\text{BF}_3$ $\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{NO}_3^-$
$sp^3$	 Тетраэдрическая	$\text{CH}_4$ $[\text{BF}_4]^-$ $\text{PO}_4^{3-}$ $\text{NH}_4^+$
$sp^2d$	 Квадратная	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$sp^3d^2$	 Октаэдрическая	$\text{SF}_6$ $[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Если в образовании связей участвуют  $sp^3$ -гибридные орбитали. Поэтому можно предположить, что атом азота (в молекуле аммиака) и атом кислорода (в молекуле воды) предоставляют для связи с атомами водорода не  $p$ -орбитали, а  $sp^3$ -гибридные орбитали. Неподеленные пары электронов внешнего энергетического уровня этих атомов также находятся на  $sp^3$ -гибридных орбиталях (рис. 18). Отклонение валентных углов в этих молекулах от величины тетраэдрического угла обусловлено отталкиванием электронов, образующих связь, от неподделенной электронной пары.

**Ионная связь** возникает между атомами элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности, и (как правило) между атомами типичных металлов и типичных неметаллов. Она характерна для большинства щелочей и солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{KOH}$ ) и гидридов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ).

Как и в случае с ковалентной связью, ее возникновение связано с образованием электронной пары, но в случае ионной связи электронная пара практически полностью переходит к более электроотрицательному атому неметалла. При таком перераспределении электронов возникают положительно и отрицательно заряженные ионы, которые за счет их сильного электростатического притяжения образуют ионную связь (связь между ионами).

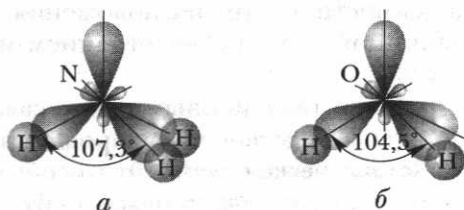


Рис. 18. Пространственные конфигурации молекул:  
а — аммиака; б — воды

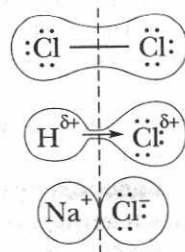
**Химическая связь, возникающая между ионами в результате электростатического притяжения между ними, называется ионной.**

Рассмотрим, например, механизм образования ионной связи во фториде калия. Электронная формула атома калия —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , а атома фтора —  $1s^2 2s^2 2p^5$ . При образовании фторида калия атом калия отдает электрон атому фтора. Получаются два иона с устойчивыми электронными конфигурациями ( $\text{K}^+ - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  и  $\text{F}^- - 1s^2 2s^2 2p^6$ ). Они притягиваются друг к другу благодаря электростатическому взаимодействию, образуя ионное соединение  $\text{KF}$ , а энергия системы уменьшается.

**Сравнение ионной и ковалентной связей.** Подразделение химических связей на ионные и ковалентные достаточно условно, резких отличий между ними нет, как не существует и чисто ионных соединений. Однако можно отметить следующие отличия «идеальной» ионной связи от ковалентной.

1. Ионная связь образована ионами, а не атомами.
2. В случае ионной связи нет общих электронных пар, нет повышенной электронной плотности, связывающей атомы.
3. Ионная связь в отличие от ковалентной *не насыщена*. В случае ионной связи каждый ион окружен сферическим электрическим полем, действующим на ионы противоположного знака. Количество последних вокруг данного иона будет ограничено только пространственным фактором. В связи с этим используют понятие «*координационное число*» — число ближайших соседей ионов (противоположно заряженных ионов), разместившихся вокруг данного иона.

4. Ионная связь не обладает *направленностью*, т. к. сферическое электрическое поле вокруг данного иона воздействует на окружающие его ионы во всех направлениях вне





зависимости от их расположения. Сила этого воздействия определяется величиной заряда и расстоянием между ионами в соответствии с законом Кулона.

5. Вещества с ионным типом связи в растворах полностью диссоциируют на ионы, вследствие чего хорошо проводят электрический ток.

**Металлическая связь.** Это особый тип химической связи, возникающий в кристаллах металлов между нейтральными атомами и катионами, расположенными в узлах кристаллической решетки, и относительно свободно перемещающимися электронами (рис. 19).

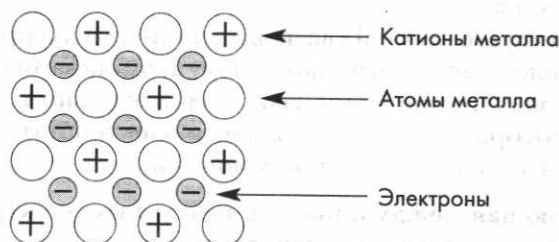


Рис. 19. Модель кристалла с металлическими связями

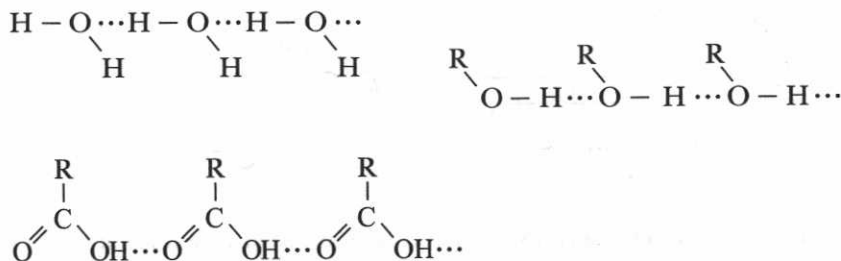
Возникновение металлической связи можно объяснить следующим образом. При образовании металлического кристалла атомы металлов, имеющих малое число валентных электронов (1–2), сближаются, эти электроны становятся для них общими, образуя так называемый *электронный газ*, связывающий ионы металлов. Атомные орбитали соседних атомов перекрываются и число связывающих электронов оказывается много меньше числа общих орбиталей. Поэтому электроны могут свободно переходить с одной орбитали на другую. Тем самым электроны принимают участие в образовании связей между всеми атомами в кристалле.

Таким образом, в металлах имеет место *сильно делокализованная металлическая связь*, образуемая в результате электростатического притяжения между ионами металла и обобществленными электронами, и металл (вещество) можно рассматривать как структуру из плотно упакованных катионов, связанных друг с другом общими электронами.

Наличием металлической связи объясняются характерные физические свойства металлов: высокая электрическая проводимость, теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск.

**?** Какая связь называется водородной и как она образуется?

**Водородная связь.** Водородные связи образуются в некоторых неорганических и органических веществах (воде, одноатомных спиртах, карбоновых кислотах):



Водород, связанный ковалентной связью с электроотрицательным атомом X (C, N, O, S), способен образовать дополнительную связь с атомом Z (N, O, S). Связь  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Z}$  называется **водородной**. Водородные связи бывают не только *межмолекулярными*. Они могут образовываться внутри одной и той же молекулы. Например, *внутримолекулярные* водородные связи характерны для многоатомных спиртов, белков, нуклеиновых кислот, возникают в молекулах *о*-нитрофенола, *о*-салициловой кислоты.

Существование водородной связи обусловлено специфическими особенностями атома водорода. Если при образовании связи между ним и другим атомом электронная пара оттягивается к электроотрицательному элементу, то ядро атома водорода (протон) «оголяется» и может взаимодействовать еще с одной отрицательно заряженной частицей. Кроме того, атом водорода имеет очень маленький размер по сравнению с другими атомами. Поэтому он способен достаточно глубоко внедряться в электронную оболочку этого ковалентно с ним не связанного отрицательно поляризованного атома.

Энергия водородной связи невелика — она находится в пределах 4–60 кДж/моль, но этого достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул. Несмотря на это, водородная связь заметно влияет на свойства веществ.

■ **Межмолекулярное взаимодействие.** Большое внимание мы уделяли связям, определяющим образование молекул из атомов. Но между молекулами также существует взаимодействие, которое называют **межмолекулярным**. Именно оно является причиной конденсации газов и превращения их в жидкие и твердые тела. Впервые понятие о силах межмолекулярного взаимодействия ввел в 1871 г. голландский физик Йоханнес Дидерик Ван дер Ваальс.

Силы межмолекулярного взаимодействия можно подразделить на **ориентационные**, **индукционные** и **дисперсионные**.

**Проблема.** Опираясь на схемы возникновения межмолекулярного взаимодействия (рис. 20) и знания физики, постарайтесь объяснить эти типы взаимодействий.

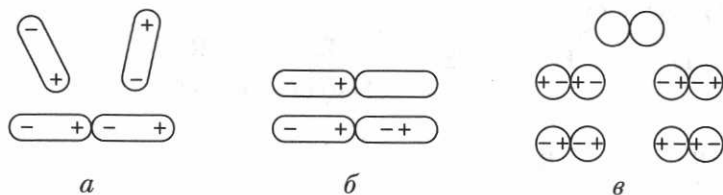


Рис. 20. Схемы возникновения сил межмолекулярного взаимодействия: а — ориентационного; б — индукционного; в — дисперсионного

**Основные понятия.** Химическая связь • Валентные электроны • Валентность • Возбужденное состояние атома • Энергия связи • Ковалентная связь • Ионная связь • Металлическая и водородная химические связи • Характеристики связи • Механизмы образования связей • Гибридизация атомных орбиталей

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Составьте схему перехода электронов атома хлора в возбужденное состояние.
- ▲ 2. Составьте электронные формулы молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Сколько  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей содержится в каждой из этих молекул?
- 3. Какой тип связи образуется между атомами с зарядами ядер +19 и +9? Составьте схему образования такого соединения.
- 4. Составьте электронные формулы молекул и частиц:  $\text{F}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CO}$ .
- 5. Изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей в молекулах  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NF}_3$ . Укажите валентный угол и форму молекулы.
- 6. Из каких ионов состоят следующие вещества:  $\text{KBr}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ? Представьте схемы образования этих соединений.
- 7. В каком гибридном состоянии находятся атомы азота или кислорода в молекулах аммиака, метиламина и воды соответственно? Чем объясняется изменение величины угла в этих молекулах по сравнению с величиной угла, соответствующего этому типу гибридизации?

## § 10. Аморфное и кристаллическое состояния веществ. Кристаллические решетки

- ?** Какие вещества называют аморфными и какие — кристаллическими? Приведите примеры веществ в аморфном и кристаллическом состояниях. Что считают моделью кристалла? Каковы отличительные особенности кристаллических решеток разных типов?

Как вы уже знаете, каждое вещество можно рассматривать на микро- и макроуровне. Мы видим и реально имеем дело с макроформами различных веществ, но знаем и о внутренней, невидимой части этих веществ, которую можем представить в виде моделей.

**Проблема.** Как и с помощью каких методов можно установить причину существования веществ в разных агрегатных состояниях?

В зависимости от *степени упорядоченности частиц* твердые вещества разделяются на **кристаллические** и **аморфные** (некристаллические) вещества.

**Аморфное состояние твердых веществ.** Аморфные вещества (от греч. *a* — частица отрицания и *morphe* — «форма») не имеют кристаллической структуры. В отличие от кристаллов они не имеют определенной точки плавления, в их изломе нет никаких признаков кристаллов. К аморфным веществам относятся обычное силикатное стекло, природные и искусственные смолы, клеи и др. Если расколоть кусок стекла, то его излом окажется гладким.

Отличие аморфных веществ от кристаллических особенно очевидно при их нагревании. Кристаллы веществ плавятся при строго определенной температуре. При этой же температуре плавления происходит и обратный процесс — переход из жидкого состояния в твердое. Аморфные вещества не имеют определенной температуры плавления, при нагревании они постепенно размягчаются, растекаются и в итоге становятся жидкими. При охлаждении такие вещества постепенно затвердевают.

Некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Например, оксид кремния (IV)  $\text{SiO}_2$  встречается в природе как в виде хорошо сформированных кристаллов кварца, так и в аморфном состоянии в виде минерала — кремня. Кристаллическое состояние веществ более устойчиво, чем аморфное, поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен. А вот переход из аморфного состояния в кристаллическое вполне осуществим. Например, самопроизвольное расстеклование — кристаллизация стекла при высоких температурах, сопровождающаяся его разрушением.

**Кристаллическое состояние веществ.** Мир кристаллических веществ настолько красив (рис. 21), что обычно сдержанные ученые-химики иногда описывают его не сухим языком научных статей, а поэтическими категориями. Так, академик А.Е. Ферсман писал: «Камень сейчас в руках человека — не за-

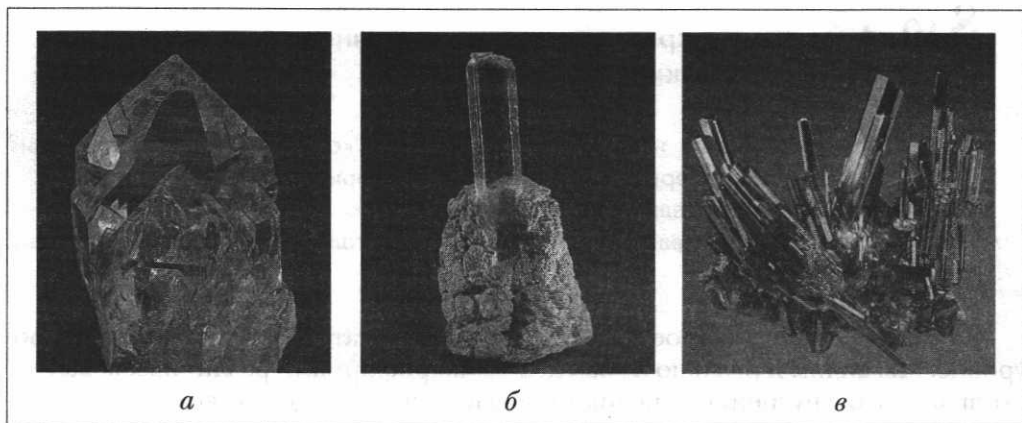


Рис. 21. Природные минералы: *а* — горный хрусталь; *б* — аквамарин в альбите; *в* — эпидот

бава и роскошь, а прекрасный материал, которому мы сумеем вернуть свое место, материю, среди которого интереснее и веселее жить».

Структура кристаллического вещества характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных местах в кристалле. При мысленном соединении этих точек линиями получается пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Кристаллическую решетку можно представить как совокупность одинаковых повторяющихся структурных единиц, мельчайших «кирпичиков». Такие «кирпичики» называют элементарными ячейками кристалла. При анализе структуры кристалла для отображения элементарной ячейки в ее центр помещают любую частицу вещества и располагают вокруг нее ближайших «соседей» в соответствии с координационным числом частицы (рис. 22). Таким образом, форма элементарной ячейки зависит от координационного числа частиц, составляющих кристалл.

Виды элементарных ячеек и способы их плотной упаковки универсальны для всего многообразия кристаллов, т. е. могут встречаться в кристаллических

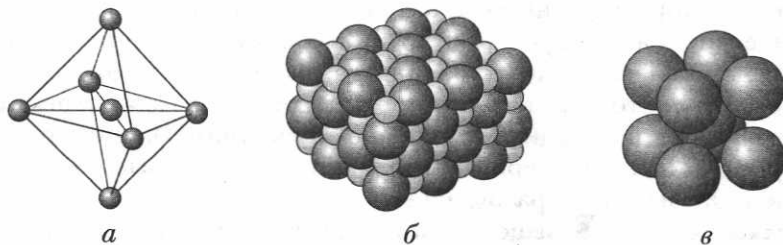


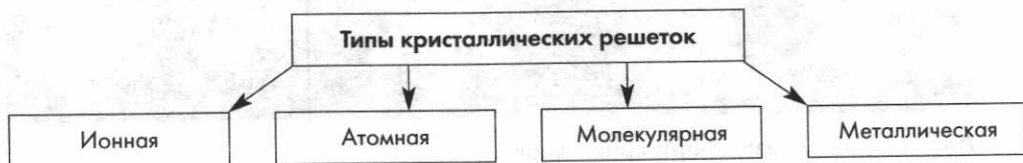
Рис. 22. Модели, демонстрирующие: *а* — взаимное расположение частиц в кристаллах NaCl; *б* — плотную упаковку частиц в кристаллах NaCl; *в* — плотную упаковку частиц в кристаллах CsCl

веществах с любым типом кристаллической решетки. От способа плотной упаковки зависит форма кристалла.

Цвет, прочность, температура плавления и многие другие физические свойства кристалла зависят от свойств частиц, которые составляют кристаллическую решетку.

Свойства веществ зависят от типа кристаллической решетки (схема 2), т. е. от природы сил притяжения частицами, составляющими кристалл.

Схема 2. Типы кристаллических решеток



**Задание.** Дайте характеристику веществ с различным типом кристаллической решетки и приведите примеры таких веществ.

**Проблема.** Можно ли считать кристаллическую решетку моделью кристаллического вещества? Обоснуйте свое мнение.

**Ионной** называется решетка, в узлах которой расположены ионы. В любом ионном кристалле каждый ион окружен ионами с зарядами противоположного знака в соответствии с их координационными числами и все ионы по возможности плотно упакованы. Так как ионная связь характеризуется большой энергией, разрушить такую кристаллическую решетку очень трудно. Поэтому соединения с ионной кристаллической решеткой имеют большую твердость, высокую температуру плавления, малую летучесть и растворяются только в сильнополярных растворителях, например в воде. Ионная решетка характерна для большинства солей, в том числе для поваренной соли (см. рис. 9, в). В кристалле поваренной соли около каждого иона хлора располагается шесть ионов натрия, а около каждого иона натрия — шесть ионов хлора. Значит, координационные числа обоих ионов равны шести. Связь между ионами осуществляется за счет электростатических сил притяжения.

Еще один вид кристаллов образуют ковалентные соединения. Их кристаллические решетки состоят не из ионов, а из молекул, поэтому называются **молекулярными**. Молекулы удерживаются рядом друг с другом благодаря силам межмолекулярного взаимодействия. Типичные молекулярные кристаллы образует вода (рис. 23).

В узлах **атомной** кристаллической решетки находятся атомы одинаковых или разных химических элементов, соединенные между собой прочными ковалентными связями. Атомных кристаллов существует сравнительно немного. Например, простые вещества — алмаз, кремний; сложные вещества — кар-



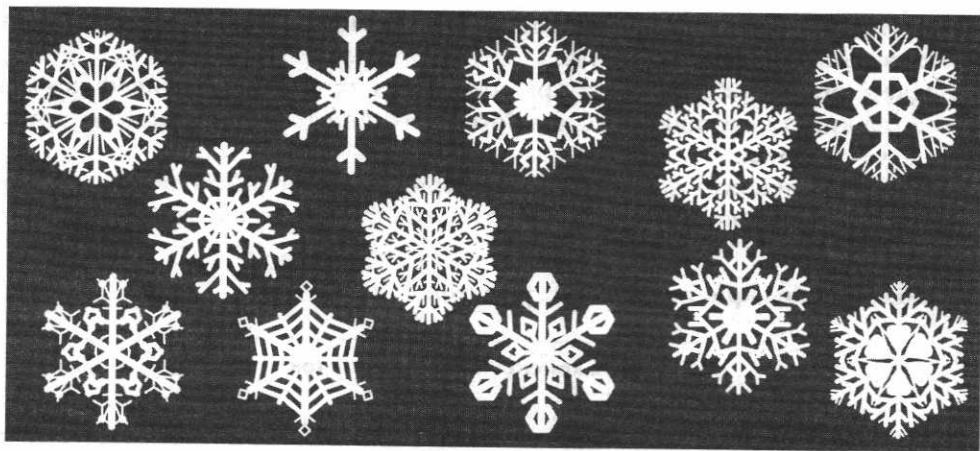


Рис. 23. Разнообразие форм кристаллов льда

бид кальция, сульфид цинка. Наиболее известный из атомных кристаллов — алмаз (рис. 24). Алмаз состоит из атомов только одного элемента углерода, также как сажа и графит. Их модели вы уже рассматривали, изучая химию в 8 и 9 классах.

Кристалл алмаза имеет форму *тетраэдра*. В центре его ячейки расположен атом углерода, прочно связанный с четырьмя другими атомами углерода ковалентными связями. Все связи и валентные углы одинаковы. Благодаря высокой прочности ковалентной связи атомные кристаллы имеют высокую твердость и тугоплавки. Например, температура плавления алмаза  $3500^{\circ}\text{C}$ . Алмаз — наиболее твердое из природных веществ, поэтому используется в инструментах для резки стекла.

**?** Почему все металлы — кристаллические вещества?

Для металлов в твердом состоянии характерна *металлическая* кристаллическая решетка. В узлах металлической кристаллической решетки расположены катионы металла и нейтральные атомы, между которыми относительно свободно перемещаются валентные электроны. Возникновение металлической связи обусловлено взаимодействием подвижных валентных электронов («электронный газ») с положительно заряженными ионами кристаллической решетки. Строение кристаллических решеток металлов соответствует принципу плотнейшей упаковки, когда каждую частицу (атом или катион) окружают двенадцать (в некоторых случаях — восемь) соседних частиц, т. е. для металлических решеток характерны высокие координационные числа. На рисунке 25 представлена модель кристаллической решетки натрия. В кристалле натрия каждый ион или атом металла окружен восемью ближайшими соседями. Значит, координационное число натрия в металлическом кристалле равно 8.

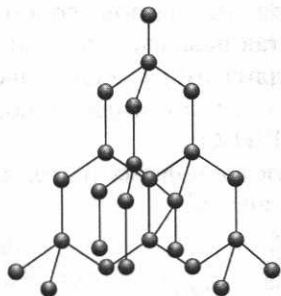


Рис. 24. Модель кристаллической решетки алмаза

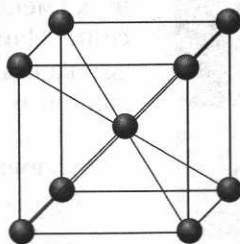


Рис. 25. Модель кристаллической решетки натрия

Своеобразие металлической связи и металлической кристаллической решетки обуславливает и объясняет общие физические свойства металлов.

Итак, многие простые и сложные вещества имеют кристаллическую структуру, которая наравне с составом и химической связью влияет на свойства этих веществ и определяет области их применения.

**Основные понятия.** Кристаллические и аморфные вещества

• Кристаллическая решетка • Типы кристаллических решеток: атомная, молекулярная, ионная и металлическая

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие кристаллические решетки у твердых веществ с ковалентной, ионной и металлической типами связи?
- 2. Как влияет тип кристаллической решетки на физические свойства веществ? Чем отличаются кристаллические вещества от аморфных? При ответе опирайтесь на конкретные примеры.
- 3. Определите характер химических связей в кристаллических структурах твердых веществ  $KF$ ,  $BaCl_2$ ,  $I_2$ ,  $SiC$ ,  $Fe$ .
- 4. Какой тип кристаллической решетки характерен для  $H_2O$ ,  $KCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $SiO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $Ca$ ,  $ZnS$ ? Как это объяснить?
- 5. Медь пластична и хорошо проводит электрический ток, а сахар непластичен и не проводит электрический ток. Почему?

## §11. Комплексные соединения

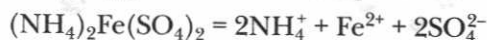
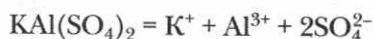
- ? Как образуется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму? Что такое гибридизация атомных орбиталей? Как гибридизация объясняет существование молекул различной формы? Каковы особенности ионной связи? Что такое координационное число? Что такое двойные соли? Для чего применяют желтую и красную кровяные соли?



Альфред Вернер  
(1866–1919)

Иногда при кристаллизации растворов, содержащих смесь солей, образуются так называемые *двойные соли*. Например, при кристаллизации смеси сульфатов калия и алюминия образуются кристаллы алюмокалиевых квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Двойные соли диссоциируют в водных растворах с образованием катионов двух видов:



В этих растворах с помощью уже известных вам качественных реакций можно обнаружить все ионы, обозначенные в уравнении диссоциации.

Однако существуют соединения, похожие по составу на двойные соли, но имеющие ряд специфических особенностей. Например, вещество под названием *красная кровяная соль*  $K_3Fe(CN)_6$ .

**?** Почему в растворе  $K_3Fe(CN)_6$  не обнаруживаются ионы  $Fe^{3+}$  и  $CN^-$ ?

Можно предположить, что все ионы  $CN^-$  прочно связаны с ионами  $Fe^{3+}$ . Тогда в растворе должен существовать ион  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Действительно, наличие такого иона в растворе доказано химическими и физико-химическими методами. Его строение объясняется с позиций *координационной теории* швейцарского ученого А. Вернера. Соединения, подобные красной кровяной соли, называют *комплексными* (от лат. *complexus* — «связь», «сочетание») или *координационными*. Определение комплексных соединений дано на с. 70. В России большой вклад в изучение комплексных соединений внесли ученые-химики Л.А. Чугаев, К.В. Яцимирский, А.А. Гринберг, И.И. Черняев и др.



Лев Александрович  
Чугаев  
(1873–1922)

**Строение комплексных соединений.** Согласно координационной теории в составе комплексного соединения различают две сферы — *внутреннюю* и *внешнюю*.

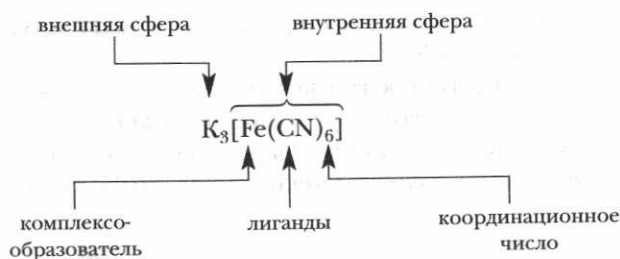
В комплексных соединениях центральный ион или атом металла, называемый *комплексообразователем*, удерживает вокруг себя некоторое число ионов, атомов или групп химически связанных атомов, называемых *лигандами* (от лат. *ligo* — «связываю»). Комплексообразователь и связанные с ним лиганды образуют *внутреннюю сферу комплекса*, которая может быть нейтральной или иметь заряд (положительный или отрицательный), т. е. являться *комплексным ионом*. Внутренняя сфера обозначается квадратными скобками. Например:  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  или  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Атомы или ионы, нейтрализующие внутреннюю сферу комплекса, образуют его *внешнюю сферу*. Между

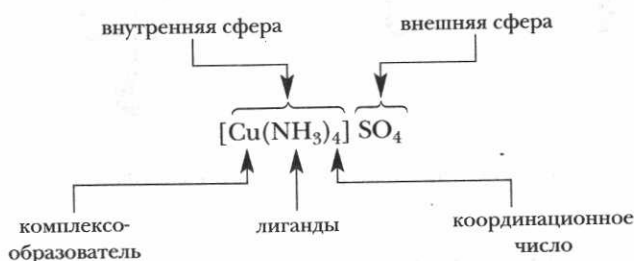
внутренней и внешней сферой комплексного соединения образуется ионная связь.

В зависимости от заряда внутренней сферы комплексные соединения подразделяются на *анионные, катионные и нейтральные*.

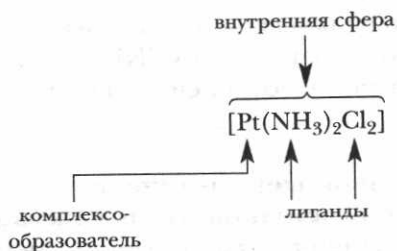
Рассмотрим строение комплексных соединений на примере красной кровяной соли, имеющей комплексный анион:



Комплексным может быть не только анион, но и катион:



Комплексной может быть также нейтральная частица:



В последнем случае в комплексном соединении нет внешней сферы, а координационное число платины равно 4.

Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов всех частиц, входящих в этот ион. Например, заряд  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  определяется по сумме зарядов ионов:  $(3^+) + [6 \cdot (1^-)] = 3^-$ .

Комплексообразователь связан с лигандами ковалентными связями, образованными *по донорно-акцепторному механизму*. Комплексообразователь (акцептор электронных пар) предоставляет вакантные атомные орбитали для электронных пар лигандов — доноров электронных пар.

Число вакантных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем для образования связей с лигандами, определяет его *координационное число* (К. ч.). Оно показывает число химических связей, которые может иметь комплексообразователь с лигандами, которое объясняется типом гибридизации его атомных орбиталей.

Наиболее часто встречаются комплексы с координационными числами 4 и 6. Геометрическая структура таких комплексов в зависимости от типа гибридизации атомных орбиталей квадратная (плоская) (рис. 26, а), тетраэдрическая (рис. 26, б) и октаэдрическая (рис. 26, в) соответственно:

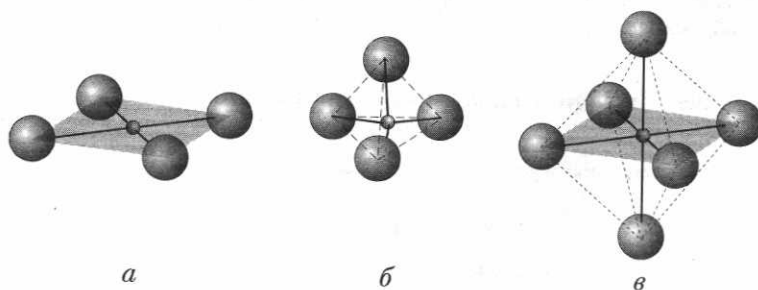


Рис. 26. Комплексные соединения с различными координационными числами: а — 4; б — 4; в — 6

Встречаются комплексы и с другими координационными числами.

Лиганды — анионы и молекулы с неподеленными парами электронов:

- 1) анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  и др.);
- 2) полярные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и др.);
- 3) неполярные, но хорошо поляризующиеся молекулы органических соединений ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  — этилендиамин,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  — мочевина и др.).

Итак, ответом на вопрос, какие же соединения являются комплексными, служит следующее определение.

**Комплексные (координационные) соединения** — это существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе соединения определенного состава, особенностью которых является наличие центрального атома или иона (акцептора электронов), окруженного лигандами (донорами электронов).

**Номенклатура комплексных соединений.** При составлении названия комплексного соединения его формула прочитывается справа налево. Рассмотрим конкретные примеры (табл. 6).

В названиях комплексных соединений число одинаковых лигандов указывают числовыми приставками, которые пишут слитно с названиями лигандов: 2 — *ди-*, 3 — *три-*, 4 — *тетра-*, 5 — *пента-*, 6 — *гекса-*, 7 — *гепта-*, 8 — *окта-*.

Названия отрицательно заряженных лигандов, анионов различных кислот, состоят из полного названия (или корня названия) аниона и окончания на гласную букву *о*. Например:

$I^-$	иодо-	$H^-$	гидридо-	$CO_3^{2-}$	карбонато-	$OH^-$	гидроксо-
$S^{2-}$	тио-	$CN^-$	циано-	$NO^-$	нитрозо-	$NO_2^-$	нитро-

■ Таблица 6. Примеры названий комплексов

Анионные комплексы	Катионные комплексы
$K_3[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат(III) калия	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ сульфат тетраамминмеди(II)
$Na[Al(OH)_4]$ тетрагидроксоалюминат натрия	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ хлорид гексааквахрома(III)
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ гексанитрокобальтат(III) натрия	$[Ag(NH_3)_2]OH$ гидроксид диамминсеребра(I)

В названиях нейтральных лигандов обычно специальные приставки не используются, например:  $N_2H_4$  — гидразин,  $C_2H_4$  — этилен,  $C_5H_5N$  — пиридин.

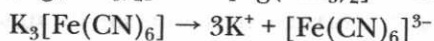
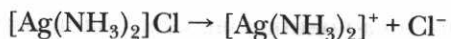
По традиции оставлены специальные названия у небольшого числа лигандов:  $H_2O$  — аква-,  $NH_3$  — -аммин,  $CO$  — карбонил-,  $NO$  — нитрозил-.

По лигандам, отраженным в таблице, используют и такую классификацию комплексных соединений: аквакомплексы —  $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$  и др.; аммиакаты —  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  и др.; гидроксокомплексы —  $K_3[Cr(OH)_6]$  и др.

Если элемент, являющийся комплексообразователем, входит в состав комплексного аниона, то к корню названия элемента (русского или латинского) добавляется суффикс *-ат* и в скобках указывается степень окисления элемента-комплексообразователя (примеры приведены в таблице 6). Если элемент, являющийся комплексообразователем, входит в состав комплексного катиона или нейтрального комплекса без внешней сферы, то в названии комплексного соединения остается русское название элемента с указанием его степени окисления, например  $[Ni(CO)_4]$  — тетракарбонил никеля(0).

**Диссоциация комплексных соединений в растворах.** Комплексные соединения с заряженной внутренней сферой ведут себя как сильные электролиты, т. е. практически полностью диссоциируют на ионы внешней сферы и комплексный ион:

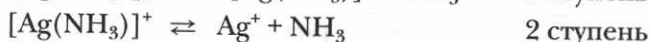
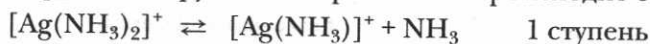




Этот процесс называется **первичной диссоциацией комплексного соединения**. В водных растворах первичная диссоциация комплексных соединений обусловлена разрывом ионной связи между внутренней и внешней сферами. Она практически необратима.

**Проблема.** Насколько устойчива внутренняя сфера комплекса? Может ли происходить отщепление лигандов от комплексообразователя?

Действительно, это возможный процесс. Он называется **вторичной диссоциацией комплексного соединения** и представляет собой распад внутренней сферы комплекса на составляющие ее компоненты. Так как при этом разрушаются не ионные, а ковалентные связи комплексообразователя с лигандами, этот процесс затруднен и обратим. Он происходит ступенчато:



**Значение комплексных соединений.** Комплексные соединения широко представлены в природе, применяются в технике и медицине. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно важным для кристаллохимии, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры образуемых ими кристаллов, и стимулировало получение новых представлений о природе химической связи. Без преувеличения можно сказать, что успехи теоретической и прикладной химии в настоящее время связаны именно с изучением комплексных соединений.

Практически все ионы *d*-элементов в составе биологических структур живых организмов находятся в связанном состоянии, т. к. образуют комплексные металлоорганические соединения с различными биолигандами, содержащими донорные атомы кислорода, азота, серы, например гемоглобин, миоглобин, цитохромы, витамин В<sub>12</sub>, хлорофилл. Образование металлополинуклеотидных комплексов стабилизирует двойную спираль ДНК. Комплексы с ДНК образуют двухзарядные ионы марганца, кобальта, железа, никеля. К комплексным соединениям относятся многие лекарственные препараты.

**Основные понятия.** Комплексные (координационные) соединения  
 • Комплексообразователь • Лиганды • Координационное число •  
 Комплексный ион • Внутренняя и внешняя сферы • Диссоциация  
 комплексного соединения

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Для комплексных соединений  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  определите:  
 а) заряд внутренней сферы, степень окисления и координационное число атома-комплексообразователя;  
 б) заряд лигандов и их дентатность.

- 2. Напишите уравнения диссоциации комплексных соединений  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ .
- 3. В какую сторону сдвигается равновесие обменной реакции при действии на раствор  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  водного раствора  $\text{KCN}$ ?
- 4. Медный купорос имеет формулу  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На какие частицы он диссоциирует в водном растворе? Какое количество вещества (моль)  $\text{BaCl}_2$  потребуется для осаждения сульфат-ионов из 0,1 моль купороса?

## § 12. Многообразие веществ в окружающем мире

- ? Какие вещества называют простыми, а какие — сложными? Приведите примеры.

На какие классы подразделяются неорганические соединения? Приведите примеры представителей этих классов.

Какие соединения называют органическими? На какие основные классы их подразделяют? Назовите важнейших представителей этих классов.

Какие соединения называют комплексными? Приведите примеры.

Что такое аллотропия? Приведите примеры аллотропных модификаций.

**Проблема.** В настоящее время достаточно хорошо изучено более 100 химических элементов. Они образуют более 400 простых и несколько миллионов самых разнообразных сложных веществ. Как объяснить, что из атомов сравнительно небольшого числа элементов образуется такое множество веществ?

**Аллотропия.** Как вы уже знаете, один химический элемент может образовывать несколько простых веществ. Это свойство называют *аллотропией*, а различные простые вещества, образованные одним и тем же элементом, называют *аллотропными видоизменениями*, или *аллотропными модификациями*, этого элемента. Их также называют аллотропными формами элемента, или аллотропами.

Аллотропные видоизменения могут различаться по составу, строению и типу кристаллических решеток. Например, химический элемент кислород образует два простых вещества — кислород  $\text{O}_2$  и озон  $\text{O}_3$ . Молекулы этих простых веществ отличаются составом, поэтому различаются их строение и свойства.

■ Углерод имеет четыре аллотропные модификации, обладающие разными формами кристаллических решеток: карбин, алмаз, графит, фуллерен.

Химический элемент может иметь аллотропные модификации, различающиеся одновременно и составом, и строением. Например, белый фосфор имеет молекулярную решетку, состоящую из молекул  $\text{P}_4$ , а кристаллы красного фосфора имеют полимерную структуру.

Аллотропия характерна для большинства неметаллов. Например, все элементы VIA-группы образуют несколько аллотропных модификаций: сера представлена в ромбической, моноклинной и других формах; селен распространен в виде двух простых веществ — серого и красного селена; теллуру свойственны две модификации. Среди элементов VA-группы аллотропия ярко выражена у элемента фосфора: кроме белого и красного, существуют фиолетовый и черный фосфор. Сурьма образует серую, желтую, черную и взрывчатую формы. Аллотропия присуща и металлам. Впервые это свойство было установлено у олова, для которого известны две аллотропные формы —  $\alpha$  и  $\beta$ .

Рентгеноструктурный анализ кристаллических решеток металлов показал, что многие из них (натрий, бериллий, кальций, стронций, хром, вольфрам, марганец, железо, кобальт, никель и др.) способны образовывать несколько аллотропных модификаций. Все они различаются кристаллической структурой. Например, известны четыре аллотропных видоизменения железа:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ .

**Задание.** В 9 классе вы наблюдали опыты по исследованию аллотропии серы и фосфора. Почему при изменении температуры одна аллотропная модификация переходит в другую? Сравните свойства белого и красного фосфора. Какая из этих аллотропных модификаций более устойчива?

Разные модификации элемента имеют разную устойчивость. При одних и тех же условиях (температуре, давлении и т. д.) может существовать только одна стабильная форма, обладающая минимальным запасом энергии. Остальные модификации при данных условиях будут нестабильными и в конце концов перейдут в устойчивую форму.

При изменении условий одна аллотропная модификация, являвшаяся устойчивой, теряет это свойство и может преобразовываться в другую.

■ Для модификаций одних элементов такие переходы легко обратимы. Например, при повышении температуры до  $95,6^\circ\text{C}$  ромбическая сера преобразуется в моноклинную, которая при понижении температуры снова переходит в ромбическую форму. Обратимые переходы свойственны и олову. При комнатной температуре и нормальном давлении стабильной модификацией является  $\beta$ -олово. При понижении температуры оно переходит в  $\alpha$ -олово.

Для модификаций других элементов такой переход необратим и носит название *модотропия*. Например, при нагревании без доступа воздуха белый фосфор преобразуется в красный, но при охлаждении обратного перехода не происходит. Подобный процесс имеет место при переходах аллотропных модификаций железа. Необратимость перехода характерна и для углерода. При очень высоких давлении и температуре из графита образуется алмаз. Именно так из графита делают искусственные алмазы. Мелкие, черного цвета искусственные алмазы не пригодны для ювелирных изделий, но они являются ценным сырьем для промышленности.

Некоторым химическим элементам свойствен **динамический переход** аллотропных модификаций. Примером динамического равновесия является процесс:  $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ .

? Какое явление называют изомерией? Какие виды изомерии вы знаете?

**Изомерия.** Известно существование соединений, одинаковых по массе, качественному и количественному составу, но различающихся порядком связывания атомов в молекуле или их взаимным расположением в пространстве. Это явление носит название *изомерии*, а вещества, обладающие перечисленными характеристиками, называют *изомерами*. Изомеры различаются физическими и химическими свойствами (см. учебник химии для 10 класса). Явление изомерии встречается среди неорганических и органических соединений. Однако именно для органических веществ изомерия является важнейшей причиной их многообразия. Разные виды изомерии характерны для большинства органических соединений (схема 3).

Схема 3. Виды изомерии органических соединений



**Задание.** Приведите примеры соединений, соответствующих видам изомерии, указанным на схеме 3.

**Структурная изомерия.** Наиболее распространены *структурные изомеры*. Причем чем больше количество атомов углерода в цепи органического соединения, тем больше число его возможных изомеров. Так, в гомологическом ряду предельных углеводородов (алканов) бутан ( $C_4H_{10}$ ) — первое соединение, существующее в виде двух структурных изомеров. У тридекана ( $C_{13}H_{28}$ ) их 802, а у эйкозана ( $C_{20}H_{42}$ ) — 366 319.

Различие в химическом строении изомеров обуславливает их разные физические и химические свойства. Например, химические реакции с участием

изомера с разветвленной углеродной цепью идут быстрее, чем в случае, когда реагентом является его линейный аналог. Дело в том, что энергия связи атома, находящегося в боковой цепи, ниже, чем энергия связи того же атома в составе главной цепи. Небольшое различие в 8–12 кДж/моль увеличивает скорость в несколько, а то и в десятки раз.

Если изомеры различаются расположением в углеродной цепи функциональной группы, определяющей принадлежность вещества к классу соединений, тогда их называют *изомерами положения функциональной группы*. Часто они значительно различаются по физическим свойствам, но их химические свойства, как правило, сходны.

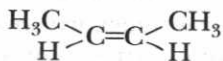
**?** Приведите примеры изомеров положения функциональной группы.

Самые заметные различия в физических и химических свойствах можно наблюдать при сравнении изомеров, принадлежащих к *разным классам органических соединений*. Например, такие вещества, как ацетон, пропионовый альдегид, аллиловый спирт, циклопропанол и циклический эфир — 1,2-пропиленгликоль, являются изомерами и имеют одинаковый состав —  $C_3H_6O$ .

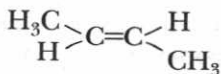
**?** Напишите структурные формулы перечисленных веществ и охарактеризуйте их как представителей определенных классов органических соединений.

**Пространственная изомерия.** Один из видов пространственной изомерии — *геометрическая изомерия* — явственно представлен в гомологических рядах непредельных соединений, имеющих одну или несколько двойных связей между атомами углерода.

В углеродной цепи валентные углы не равны  $180^\circ$  (цепь не является прямой — ее правильнее изобразить ломаной линией), поэтому атомы (или группы атомов), соседние с двойной связью, располагаются выше или ниже нее. Атомы, соединенные одинарными ковалентными связями, вращаются вокруг своей оси, но свободное вращение атомов, связанных двойной связью  $C=C$ , невозможно. Поэтому те атомы, которые «соседствуют» с двойной связью, не способны перемещаться в положения выше или ниже относительно нее. В результате могут появляться вещества, не отличающиеся составом, но различающиеся расположением атомов или групп атомов относительно двойной связи. Примерами таких *геометрических изомеров* являются *цис-бутен-2* и *транс-бутен-2*:



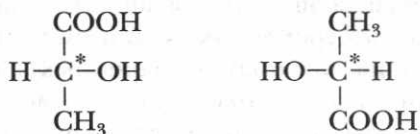
*цис-бутен-2*



*транс-бутен-2*

Геометрические изомеры представляют собой устойчивые соединения, не превращающиеся друг в друга в обычных условиях. Их физические и химические свойства весьма различны.

Для некоторых органических веществ известны и так называемые *оптические изомеры*. Они являются зеркальным отображением друг друга:



Их существование возможно в том случае, когда у одного атома углерода, который носит название *хиральный центр* (в структурных формулах этот атом отмечен звездочкой), находятся четыре разных заместителя. Оптическая изомерия тоже является разновидностью пространственной изомерии.

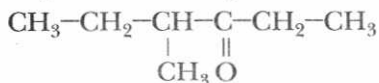
Оптические изомеры отклоняют поляризованный луч света (вращают плоскость поляризации) в противоположные стороны.

**?** Приведите примеры синтетических веществ. Какие способы их получения вам известны?

**Основные понятия.** Аллотропия • Аллотропные модификации  
• Изомерия • Изомер • Структурная и пространственная изомерия

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какое явление называют аллотропией? Приведите примеры аллотропных модификаций неметаллов и металлов.
- ▲ 2. Чем отличаются понятия «химический элемент» и «простое вещество»?
- ▲ 3. Назовите две аллотропные модификации фосфора и опишите два физических и два химических свойства, по которым они различаются.
- 4. Какое свойство углерода выделяет его из совокупности других химических элементов?
- 5. Приведите примеры явлений, в которых одно простое вещество превращается в другое с таким же составом.
- 6. Объясните, что означают термины «структурная изомерия», «цис-, транс-изомерия». Приведите примеры и структурные формулы веществ, укажите их названия и принадлежность к классу органических соединений.
- 7. Насекомые общаются между собой при помощи ничтожных количеств органических соединений, которые они выделяют во внешнюю среду. Молекула вещества, которое муравьи выделяют при подаче сигнала тревоги, имеет формулу:



Составьте структурные формулы трех-четырех изомеров этого соединения и дайте им названия.



## Выводы

1. Изолированные атомы химических элементов в природе практически не встречаются, т. к. подавляющее их большинство образует химические связи, благодаря стремлению к минимальным энергетическим затратам, наличию в атомах неспаренных электронов и вакантных атомных орбиталей. По способу взаимодействия электронов, связывающих атомы, различают ковалентные, ионные, металлические и водородные связи.
2. Пространственное строение молекул во многом зависит от взаимодействия их атомных орбиталей ( $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизация).
3. Большинство веществ находится в твердом состоянии. В зависимости от упорядоченности их частиц твердые вещества бывают аморфные и кристаллические, строение которых описывается типом кристаллической решетки — атомной, молекулярной, ионной, металлической.
4. Среди сложных веществ выделяют комплексные соединения, имеющие внешнюю и внутреннюю сферу. Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и лигандов.
5. В природе существуют миллионы различных веществ. Их многообразие имеет ряд причин: изотопия элементов, аллотропия, изомерия и др.

### § 13. Чистые вещества и смеси. Дисперсные и коллоидные системы

- ?** Что такое вещество?  
Чем смесь отличается от вещества?  
Как можно очистить и идентифицировать вещества?  
Что такое диспергирование, дисперсность, гетерогенность?  
Какие природные дисперсные системы вам известны?

Согласно физическим представлениям, материальный мир образован *веществом* и *полем*. В химии, в отличие от физики, слово «вещество» имеет качественный смысл: когда мы описываем предмет, мы говорим, что он состоит из вещества (из железа, из белка). Таким образом, в химии мы определяем *вещество* как все то, из чего состоят окружающие нас тела. Вещество является основным объектом исследования. Например, существуют различные изделия из керамики: кирпич, черепица, разнообразные гончарные изделия и др. Известно, что керамика не является веществом, т. к. она имеет в своем составе песок (кристаллы кварца) и глину. Это *смесь* веществ, находящихся во взаимодействии, т. е. система веществ. В химии под *системой* понимают совокупность частиц и существующих между ними взаимодействий (см. учебник химии для 10 класса, § 7).

Системы могут быть *гомогенными* (однородными) и *гетерогенными* (неоднородными). Состояние системы зависит от агрегатного состояния находящихся в ней веществ и, соответственно, количества *фаз* в этой системе.

**Фаза — это гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других фаз поверхностью раздела.**

Таким образом, в гетерогенной системе можно обнаружить не менее двух фаз. Разновидностью гомогенных систем являются истинные растворы, а примером гетерогенных систем — различные дисперсные системы. Гетерогенные системы встречаются в природе гораздо чаще. Даже прозрачную на вид морскую воду можно считать гомогенной системой (раствором), если очистить ее от мельчайших частиц неорганических и органических веществ. Тогда после испарения воды ( $H_2O$ ) в остатке получается смесь твердых солей.

- ?** Чем отличаются смеси от химических соединений?

*Химические соединения* не являются смесью веществ, участвовавших в химической реакции. Они отличаются постоянным *составом* и *свойствами*. В не-

которых случаях в системе может образоваться смесь, состоящая из веществ, получившихся в ходе реакции, и непрореагировавших остатков тех веществ, которые присутствовали в системе перед началом реакции. Таким образом, смеси значительно отличаются от химических соединений. Сравним смеси и химические соединения.

- Количественный состав смеси (соотношение веществ, образующих смесь) — *переменный*. Количественный состав химического соединения (соотношение атомов, молекул, ионов в соединении) — *постоянный*.

- Вещества, образующие смесь, сохраняют свои компоненты при смешивании. Поэтому свойства смеси зависят от относительного содержания в ней каждого вещества, а также от степени их измельчения и вида дополнительной обработки (нагревание, прессование и др.). При образовании химического соединения свойства реагирующих веществ исчезают и новое вещество приобретает свои специфические свойства.

- Вещества, входящие в состав смеси, можно разделить физическими способами, а химическое соединение обычно можно разложить на вещества, из которых оно образовалось, только в ходе химической реакции.

- Образование химического соединения всегда сопровождается какими-либо признаками химических реакций: выделением (поглощением) теплоты, выпадением осадка, появлением газа, изменением окраски в системе и т. д.

Нередко смесь носит то же название, что и вещества, ее образующие. Например, раствор серной кислоты в воде называют серной кислотой, уточняя концентрацию: 60%-я серная кислота. Поэтому часто используют понятие *индивидуальное вещество*, чтобы подчеркнуть, что какой-либо конкретный образец вещества не является ни смесью, ни раствором. Вещество можно называть индивидуальным, если содержание примесей в нем настолько мало, что они не влияют заметно на обычные свойства вещества — его цвет, плотность, твердость, химические свойства и др. Химики шутят: «Невозможно получить абсолютно чистое вещество, но к этому надо стремиться».

Не следует забывать, что любой реальный образец вещества, даже очень тщательно очищенный, *всегда содержит примеси* других веществ. Например, кристаллы рафинированного сахарного песка из-за различных примесей иногда выглядят желтоватыми, а иногда — сероватыми. Строго говоря, все реальные вещества являются смесями. Все способы разделения смесей основаны на использовании различий в физических и химических свойствах их компонентов.

**Задание.** Повторите § 25 учебника химии для 8 класса и вспомните возможные способы разделения смесей.

■ Вещества, выпускаемые химическими предприятиями для химических лабораторий в медицинских и промышленных целях, могут отличаться очень высоким качеством очистки от примесей. Их называют *химическими реактивами* (табл. 7).

**Таблица 7. Классификация химических реактивов  
в зависимости от количества в них примесей**

Марка	Содержание марки	Содержание примесей, %	Сфера применения
«ч»	Чистый	< 2	Промышленное производство
«чда»	Чистый для анализа	< 1	Анализ технических продуктов
«хч»	Химически чистый	$10^{-3}$ – $10^{-5}$	Научно-исследовательские и лабораторные работы
«спч»	Спектрально чистый	$10^{-3}$ – $10^{-5}$	Электроника, полупроводниковая техника и др.
«осч»	Особенно чистый	$10^{-5}$ – $10^{-10}$	Ядерная, космическая техника и др.

**Виды и свойства дисперсных систем.** Облака, туман, запыленный воздух в городе, а также зубная паста, хлеб, молоко — всё это смеси, состоящие из двух и более веществ, находящихся в разном агрегатном состоянии. А если говорить точнее, это *дисперсные системы* (от лат. *dispergere* — «рассеивать», «раздроблять»).

Первый признак дисперсной системы — ее *гетерогенность*, которая выражается в том, что система состоит как минимум из двух фаз. От других гетерогенных смесей дисперсная система отличается тем, что одна из ее фаз обязательно представлена частицами, т. е. характеризуется *дисперсностью* (Д) и носит название *дисперсной фазы*. Она распределена в другой, сплошной, фазе, называемой *дисперсионной средой*.

Степень дисперсности в системе можно выразить через поперечный размер частиц ( $d$ ). Чем мельче частицы дисперсной фазы, тем выше дисперсность:

$$Д = \frac{1}{d} \cdot \text{см}^{-1}$$

В зависимости от размера частиц различают *грубодисперсные системы* ( $d \geq 10^{-3}$  см), например взвесь глины в воде, *микрогетерогенные системы* — разнообразные суспензии и эмульсии ( $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$  см) и *коллоидные системы* ( $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$  см).

Микрогетерогенные и коллоидные системы представляют качественно новую форму существования веществ. Их физические и химические свойства изучает отдельная область естествознания — *коллоидная химия*.

Дисперсные системы также классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 8).

**Таблица 8. Типы дисперсных систем**

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Вид дисперсной системы	Примеры
Газ	Жидкость	Аэрозоли	Туман, облака
	Твердая		Дым, пыль
Жидкость	Газ	Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена
	Жидкость	Эмульсии	Молоко, сливочное масло, маргарин, крем
	Твердая	Золи, суспензии	Краски, пасты
Твердая	Газ	Твердые пены	Пемза, пенопласт, пенобетон, хлеб
	Жидкость	Твердые эмульсии	Жемчуг, природные минералы с жидкими включениями
	Твердая	Твердые золи	Сплавы металлов, драгоценные камни, золь золота в стекле

Дисперсные системы также различаются по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если дисперсная фаза взаимодействует с дисперсионной средой и при определенных условиях способна растворяться в ней, то такие дисперсные системы относят к **лиофильным** (от греч. *lyo* – «растворяю» и *phileo* – «люблю») дисперсным системам. Когда дисперсионной средой служит вода, систему называют **гидрофильной**.

Если частицы дисперсной фазы не способны растворяться в дисперсионной среде, такие системы называют **лиофобными** (от греч. *lyo* – «растворяю» и *phobos* – «страх»). Когда дисперсионной средой служит вода, систему называют **гидрофобной**.

В лиофобной системе частицы дисперсной фазы не могут взаимодействовать с веществом дисперсионной среды и стремятся сблизиться, соединиться в единое целое. Поэтому лиофобная система может существовать только при наличии в ней **стабилизаторов** – веществ, которые удерживают частицы от слипания. К лиофобным дисперсным системам относят некоторые коллоидные системы.

■ **Коллоидные системы, или коллоиды,** — это микрогетерогенные системы, в которых частицы дисперсной фазы по размеру не превышают  $10^{-5}$  см. Они проходят через бумажные фильтры, но задерживаются в мембранных ультрафильтрах, не видны в оптический микроскоп и представляют собой агрегаты из множества молекул или ионов, находящихся в непрерывном хаотическом (броуновском) движении. Коллоидные частицы впервые удалось увидеть на флуоресцирующем экране и сфотографировать с помощью электронного микроскопа, изобретенного в конце 30-х гг. XX в. Коллоиды могут быть лиофильными или лиофобными.

Коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой по традиции называют **коллоидными растворами**, или **золями** (от нем. *Sol* — «коллоидный раствор»).

Важным отличительным свойством коллоидных растворов является их способность рассеивать свет, несмотря на то, что на вид они совершенно прозрачны. Это обусловлено тем, что размер частиц дисперсной фазы коллоидного раствора соизмерим с длинами волн видимого света, вследствие чего происходит дифракционное рассеивание лучей.

Некоторые золи (например, раствор желатина или крахмала в воде) при определенных условиях могут отдавать часть воды и приобретать вид студенистой массы — **геля**. При высыхании гели переходят в твердое состояние. Эти преобразования легко наблюдать на пищевом желатине. Если к гранулированному желатину (твердый золь) добавить воду, то через короткое время он начнет набухать (превращаться в гель); если еще добавить воды, гель образует лиофильный золь желатина.

К золям такого же типа можно отнести мыла, некоторые органические пигменты и другие поверхностно-активные вещества.

Коллоидные растворы получают двумя путями: диспергированием (измельчением) более крупных частиц и конденсацией (укрупнением) частиц растворенных веществ молекулярного и ионного строения.

**Основные понятия.** Вещество • Смесь • Фаза • Дисперсная система  
• Коллоидные системы • Леофильные и леофобные системы

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества из нижеперечисленных относятся к простым веществам, какие — к сложным, а какие — к смесям: кислород, морская вода, воздух, бетон, железо, хлорид натрия? Обоснуйте свой ответ.
- ▲ 2. Что такое дисперсная фаза и дисперсионная среда?
- ▲ 3. Какие типы дисперсных систем вам известны?
- 4. Предложите способы разделения смесей: глины и воды, серы и железа, бензина и воды, воды и хлорида натрия.
- 5. Определите массовую долю бромида калия в его смеси с иодидом калия, если в 45,1 г смеси бромида и иодида калия содержится 11,7 г калия.
- 6. Смесь медных и железных опилок массой 3,5 г обработали избытком соляной кислоты. В результате реакции выделилось 560 мл водорода (н. у.). Определите массовую долю меди в смеси.



- 7. Смесь аммиака и водорода объемом 11,2 л (н. у.) имеет массу 5,5 г. Определите объемную и массовую доли аммиака в этой смеси.

## § 14. Истинные растворы.

### Растворение как физико-химический процесс

- ? Что означают понятия «раствор», «растворитель», «растворенное вещество»? Что такое растворимость вещества? Как ее выражают количественно?

В отличие от коллоидного раствора, являющегося микрогетерогенной системой, **истинный раствор** — это гомогенная (однородная) система. В истинных растворах фаза растворенного вещества распадается на частицы, равные молекулам или ионам ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  см).

**Истинным раствором называют устойчивую гомогенную систему переменного количественного состава, состоящую из двух и более компонентов.**

Количественный состав растворов в некотором интервале концентраций, температур и давлений изменяется непрерывно, поэтому в этих системах не действует закон постоянства состава. По этой характеристике растворы приближаются к механическим смесям.

С химическими соединениями растворы сближает однородность (тождественность состава и свойств частей системы друг другу и целой системе). Так же, как и процесс образования химического соединения, **растворение** сопровождается заметным изменением объема и выделением или поглощением тепла. Поэтому растворение занимает промежуточное положение между механическим и химическим процессами.

■ Растворы являются важной составляющей живой и неживой природы и играют значительную роль в науке и технике. Физиологические и биохимические процессы в организмах растений и животных (в том числе человека), образование осадочных пород и всевозможные промышленные процессы (например, при производстве щелочей и солей) в основном протекают в растворах.

Растворы бывают газообразными, жидкими и твердыми. Газообразным раствором (газовой смесью) является, например, воздух. Очищенная от примесей морская вода — наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. Твердыми являются растворы водорода в палладии, воды и других жидкостей в цеолитах и т. д. Многие металлические сплавы из-за их однородности тоже относят к твердым растворам.

Преобладающее большинство реакций протекает в жидких растворах, поскольку там имеются благоприятные условия как для перемещения молекул, ионов, так и для

тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия. А самым распространенным и **универсальным растворителем** на Земле является вода.

Причина повсеместного распространения растворов кроется, в частности, в том, что процесс растворения является **самопроизвольным**.

Для жидких растворов (расплавов) процесс растворения идет самопроизвольно до установления динамического равновесия между раствором и твердой фазой. Подробнее термодинамические характеристики химических реакций будут изучаться в разделе «Химическая динамика».

**Растворитель и растворенное вещество.** Понятия «растворитель» и «растворенное вещество» довольно условны. Если растворителем считать то вещество, концентрация которого в растворе выше, то в системе, состоящей из 50 % воды и 50 % спирта, нельзя определить, какое из веществ является растворителем. При смешивании двух жидкостей растворителем является то вещество, которого больше.

Иногда за растворитель принимают тот компонент, который при охлаждении раствора кристаллизуется первым. Так, из водно-спиртового раствора сначала выделяется вода, поэтому в данном случае ее можно считать растворителем. Но из многих водно-солевых растворов сначала кристаллизуется соль, а иногда — и соль, и вода.

Как правило, если одной из составляющих смеси является жидкость, а другие вещества находятся в газообразном или твердом состоянии, то растворителем обычно считают жидкость.

**Концентрация раствора и равновесие в растворе.** Соотношение компонентов в растворе может быть разным в зависимости от способности вещества растворяться в растворителе и условий приготовления раствора.

Относительное содержание растворенного вещества в растворе называют *концентрацией растворенного вещества*.

В зависимости от природы растворителя и растворенного вещества и условий процесса растворения в некоторый момент в растворе наступает *состояние равновесия*. При этом скорость растворения вещества в растворителе равна скорости образования его частиц из раствора (рис. 27).

Раствор, в котором процессы растворения вещества и его образования (осаждение, кристаллизация, выделение) находятся в равновесии, называется *насыщенным раствором*.

Концентрацию такого раствора называют **растворимостью** вещества. На растворимость в данном растворителе

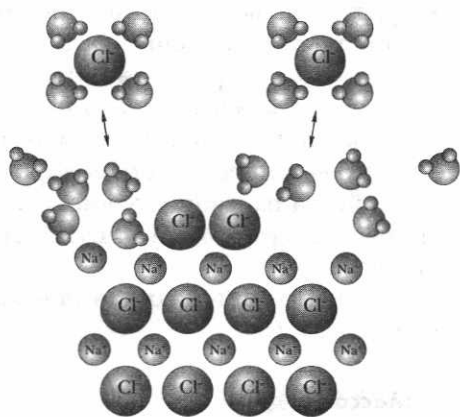


Рис. 27. Состояние равновесия в растворе

влияют температура, давление (в случае растворения газов), присутствие других растворенных веществ.

Раствор, в котором содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе этого вещества при тех же значениях температуры и давления, называется *пересыщенным*. Появление в таких растворах кристалла растворенного вещества вызывает одновременное появление в растворе множества кристаллов — массовую кристаллизацию.

**Проблема.** Может ли насыщенный раствор быть разбавленным?

Существует условное понятие — *концентрированный раствор*, т. е. раствор с высоким содержанием растворенного вещества. Однако такие растворы могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными. Если вещество хорошо растворимо в данном растворителе, то концентрированный раствор при данных условиях может быть и насыщенным, и ненасыщенным. Если вещество малорастворимо или практически нерастворимо в данном растворителе, то насыщенный раствор будет *разбавленным*.

### Показатели растворимости вещества

1. *Коэффициент растворимости* вещества  $P_{\text{р-ль}}^t(\text{X})$  показывает, какая масса вещества при данной температуре ( $t$ ) растворится в 100 г растворителя ( $\text{р-ль}$ ) с образованием насыщенного раствора. Например, при  $20^\circ\text{C}$  в водном растворе поваренной соли состояние равновесия наступает, когда на 100 г воды приходится 36,0 г NaCl. Значит,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 36 \text{ г}$ .

2. *Молярная растворимость* вещества  $S_{\text{р-ль}}^t(\text{X})$  показывает, какое количество вещества (в моль) способно раствориться в 1 л растворителя при данной температуре с образованием насыщенного раствора. Например,  $S_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(\text{NaCl}) = 6,154 \text{ моль/л}$ .

3. *Коэффициент поглощения газа* — наибольший объем газа, который может раствориться в единице объема растворителя при данной температуре и парциальном давлении газа, равном 1 атм. Чем выше наружное давление и ниже температура растворителя, тем больший объем газа растворится.

Значения коэффициента поглощения для разных газов различаются. Для азота и кислорода, растворяемых в воде при  $20^\circ\text{C}$ , он составляет 0,016 и 0,031 соответственно, для хлороводорода — 500, а для  $\text{NH}_3$  — 1300.

Свойства растворов зависят не только от свойств растворителя и растворенного вещества, но и от относительного их содержания, т. е. от концентрации раствора.

Количественный состав ненасыщенных растворов выражают несколькими способами.

### Массовая доля

**Массовой долей** растворенного вещества X называют отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора.

Массовая доля является безразмерной величиной, ее выражают в долях или в процентах:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-pa)} ; \quad \omega(X) = \frac{m(X)}{m(p-pa)} \cdot 100 \%$$

### Молярная концентрация

**Молярной концентрацией (молярностью) раствора ( $c$ ) называют отношение количества растворенного вещества к объему раствора.**

Эту величину рассчитывают по формуле:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(p-pa)}$$

Вещества, используемые в лабораторных экспериментах и в промышленности, часто поставляются исследователям в виде растворов с определенной молярной концентрацией (молярностью). Так, в практике часто используют растворы следующей молярной концентрации:

1 М — молярный, или одномолярный, раствор,  $c(X) = 1,0$  моль/л (размерность моль/л при обозначении концентрации часто заменяют буквой М);

0,1 М (X) — децимолярный раствор,  $c(X) = 0,1$  моль/л;

0,01 М (X) — сантимольный раствор,  $c(X) = 0,01$  моль/л;

0,001 М (X) — миллимолярный раствор,  $c(X) = 0,001$  моль/л.

Запись 0,25 М  $H_2SO_4$  означает, что в 1 л данного раствора содержится 0,25 моль серной кислоты, т. е. молярная концентрация серной кислоты в растворе составляет 0,25 моль/л.

Существует еще один способ выражения количественного состава растворов — моляльная концентрация. *Моляльная концентрация* вещества выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Для разбавленных водных растворов числовые значения молярной и моляльной концентраций очень близки, т. к. их плотность ( $\rho$ ) приблизительно равна 1 г/см<sup>3</sup>.

Молярная концентрация раствора связана с массовой долей растворенного вещества (выраженной в процентах) соотношением:

$$c(X) = \frac{10 \cdot \omega(X) \cdot \rho(p-pa)}{M(X)}$$

**Основные понятия.** Истинный раствор • Растворение • Растворитель • Растворенное вещество • Растворимость • Массовая доля • Молярная концентрация

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое раствор? Какими бывают растворы в зависимости от размера частиц растворяемой фазы?

- ▲ 2. Что называют растворимостью вещества? Как ее выражают количественно?
- ▲ 3. Как вещества классифицируют по растворимости? Какие внешние факторы влияют на растворимость веществ?
- ▲ 4. Какие растворы называют насыщенными, ненасыщенными, разбавленными, концентрированными?
- 5. В чем заключается физико-химическая сущность процесса растворения?
- 6. В воде массой 100 г при температуре 20 °С растворяется 108,7 г гидроксида натрия. Какую массу NaOH и воды надо взять для приготовления насыщенного при температуре 20 °С раствора щелочи массой 40 г?
- 7. В каком объеме раствора соляной кислоты с концентрацией 0,25 М содержится 27,375 г хлороводорода?
- 8. Какой объем 2,5 М раствора азотной кислоты требуется для приготовления 3 л 0,75 М раствора?
- \* 9. Что общего у раствора с химическим соединением и с механической смесью? Каковы различия в этих парах? Сравните истинные и коллоидные растворы и механические смеси.

## § 15. Уровни химической организации веществ



Что такое атом, молекула, ион?

Какие виды связей между частицами вам известны?

В каких агрегатных состояниях могут существовать вещества? Какими признаками характеризуются эти состояния?

Какие химические системы веществ и системы знаний о веществе вам известны?

Каждое вещество существует на пересечении **микромира** и **макромира**: мы чувственно воспринимаем различные материалы и вещества и одновременно знаем об их внутренней, не видимой для глаза природе. Внутреннее строение веществ можно частично изучить с помощью приборов или моделей (см. § 7). Химической единицей вещества является атом, неделимый в химических реакциях, но распадающийся на элементарные частицы в ходе физических процессов.

Образование атомов из элементарных частиц не является высшей стадией организации материи. Атомы, сталкиваясь случайным образом, могут соединяться друг с другом **внутримолекулярными связями** и образовывать более сложные частицы — молекулы, многоатомные ионы, кристаллы, радикалы. Некоторые из них тоже не видны невооруженным глазом и также являются частью микромира.

**?** Как образуются связи между атомами?

Связи между частицами вещества могут быть не только внутримолекулярными, но и *межмолекулярными*. За счет них группы атомов, принадлежащие разным молекулам или одной и той же молекуле, соединяются друг с другом (как, например, при образовании первичной, вторичной, третичной структуры биополимеров).

Все межмолекулярные взаимодействия по своей природе являются *электростатическими*. К ним относят водородные связи и вандерваальсовы связи, названные по имени Й. Ван дер Ваальса. Последние в зависимости от типа частиц, участвующих во взаимодействии, разделяются на диполь-дипольные, дисперсионные и индукционные.

Триумфом квантовой механики явилось объяснение строения атомов и механизма химических связей. Теория позволила предсказывать реакционную способность образующихся при этом химических связей, молекул и других сложных частиц. Совокупность частиц, связанных друг с другом внутримолекулярными и (или) межмолекулярными связями и взаимно влияющих друг на друга, представляет собой качественно новое образование — *макроформу*, т. е. *эмпирически* воспринимаемую форму вещества. Макроформа как химическая система обладает особыми свойствами, которые зависят от типа образующих его частиц — молекул, атомов, ионов и др.

**Проблема.** Почему вещества существуют в разных агрегатных состояниях?

Помимо твердого, жидкого и газообразного агрегатных состояний, в настоящее время выделяют еще одно состояние веществ — жидкокристаллическое. Оно характеризуется наличием одновременно свойств и жидкости, и кристалла.

Сказанное выше позволяет выделить четыре *уровня химической организации веществ*, отражающих усложнение строения вещества параллельно с изменением его свойств при переходе на более высокие уровни:

- 1) *субатомный* — микрочастицы в составе атома (электроны, протоны, нейтроны);
- 2) *атомный* — атомы и другие атомные частицы (ионы, атомные радикалы и др.);
- 3) *молекулярный* — химически связанные атомы (молекулы, сложные ионы, сложные радикалы и др.);
- 4) *макромолекулярный* — макроформы вещества (кристаллы, ассоциаты и др.).

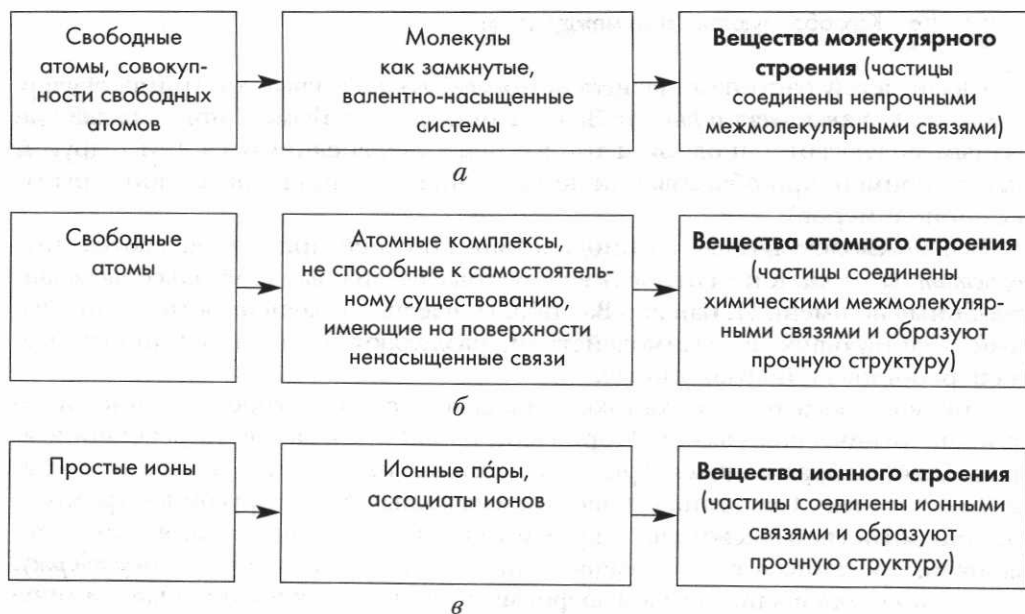
**Задание.** Раскройте содержание каждого из уровней организации веществ, опираясь на причинно-следственную систему:

состав → свойства ← строение.



В зависимости от типа взаимодействующих атомных частиц и механизма образования связей между ними усложнение материи идет по одному из трех возможных путей (см. рис. 28).





**Рис. 28.** Пути усложнения организации вещества в зависимости от типа образующих его частиц: *а* — состоит из молекул; *б* — состоит из атомов; *в* — состоит из ионов

В соответствии с современными научными представлениями чувственно воспринимаемое вещество следует рассматривать как систему, состоящую из подсистем более низкого порядка (атомов, молекул и т. д.). Эта сложная система имеет уровневое строение, определяющее ее свойства. В реальных условиях, кроме химически чистых веществ, существуют и другие, еще более сложные, макросистемы — истинные и коллоидные растворы, минералы, сложные агрегаты из биополимеров в живых клетках и др. Для их изучения используется комплекс теоретических и логических методов.

**Основные понятия.** Микромир • Макромир • Внутримолекулярные и межмолекулярные связи • Макроформа • Уровни химической организации веществ

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое химическая организация веществ?
- 2. Какие основные уровни химической организации веществ можно выделить? На какие признаки следует при этом опираться?
- 3. Составьте схемы образования кристаллов сухого льда и хлорида калия, отражающие последовательное усложнение уровней их химической организации.
- 4. Объясните взаимосвязь состава, строения и свойств вещества, справедливую для всех уровней химической организации, на примере алмаза, графита и оксида углерода (II).

- 5. Дайте сравнительное описание (в форме таблицы) уровней химической организации диоксидов углерода и кремния.
- 6. Какова природа взаимодействий химических частиц, образующих твердую уксусную кислоту, и какие силы действуют на частицы при переходе кислоты в жидкое и газообразное состояния?
- \* 7. Дайте обобщенную характеристику каждого из уровней химической организации веществ по самостоятельно составленному плану.

## § 16. Система знаний о веществе

**?** Что такое вещество?

Что такое система и каковы ее признаки?

Почему вещество можно представить как химическую систему?

Опишите уровни химической организации веществ. Каким образом анализ вещества на разных уровнях помогает понимать его природу и сущность?

Какой подход используют сегодня ученые для изучения объектов?

**Понятие «вещество» в науке.** В химии вещество — основной объект изучения. Вместе с тем понятие «вещество» является общим для всех естественных наук — физики, биологии, геологии и др. Как уже было сказано, разрозненные эмпирические и теоретические знания о различных объектах, сведенные в единую теоретическую систему понятий, позволяют объяснять общие природные закономерности. С их помощью можно предсказывать свойства объектов и прогнозировать течение химических, физических, биологических, геологических процессов.

**Исходные понятия системы знаний о веществе.** Для построения *системы знаний о веществе* необходимо опираться на системный подход и применять его методы, в частности категориальный синтез.

В совокупности знаний о веществе центральными являются понятия «атом» и «химический элемент». Эти *фундаментальные понятия* взаимосвязаны. Первое обобщает знания о конкретных химически неделимых частицах, а второе, абстрактное, отражает представление о совокупности атомов с определенным зарядом ядра.

Понятие «атом» вбирает в себя знания о внутреннем строении атома, об электронной оболочке, отвечающей за образование химических связей в ходе химических реакций. Для объяснения этих научных фактов ученые опираются на теорию строения атома и положения квантовой механики.

Понятие «химический элемент» объединяет в себе знания о химических элементах, о закономерном изменении электронных структур и свойств атомов, форм и свойств их соединений. В основе этих представлений лежат периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева.

Фундаментальные понятия могут лежать в основе сразу нескольких *подсистем*, или *блоков*, знаний.

**Подсистемы знаний о реальных веществах.** Реальными формами существования химических элементов являются свободные атомы, молекулы простых и сложных веществ, а также кристаллы. Знания о *составе, строении и свойствах* этих реальных объектов образуют три *подсистемы (блоки) знаний о веществе*. Они тесно связаны друг с другом, так как свойства вещества определяются его составом и строением. Строение обязательно зависит от состава, а состав можно выяснить, изучив свойства вещества методом анализа. Это так называемый треугольник химии, который проявляется всегда, в отношении всех веществ.

Исторически исследователи сначала получали факты о свойствах веществ, а потом узнавали их состав и устанавливали взаимосвязь «свойства вещества — состав вещества». Затем добывали сведения о строении и функциях веществ и, наконец, об их *поведении* в составе разных систем веществ. По мнению Д.И. Менделеева, состав — важнейший объект для изучения.

1. *Подсистема знаний о составе веществ* обязательно включает фундаментальные химические понятия «атом» и «химический элемент», а также — «молекула», «валентность», «простое вещество», «сложное вещество» и др. Кроме того, в этот блок входят количественные понятия: «относительная атомная масса», «относительная молекулярная масса», «количество вещества».

**Проблема.** Покажите соответствие между формулой  $\text{CuO}$  и строением этого вещества.

Теоретическое объяснение знаниям, включенным в данную подсистему, дают стехиометрические законы и периодический закон.

В этом блоке знаний понятие «химическая формула» отражает идею о том, что молекула обладает постоянным количественным и качественным составом (правильная формула показывает численное соотношение атомов в молекуле и ее молекулярную массу). Но здесь же присутствует и понятие о *переменном составе* некоторых веществ, что создает несоответствие между составом вещества и его формулой.

2. В *подсистеме знаний о строении веществ* собраны факты, полученные при исследовании химических объектов на разных уровнях химической организации веществ. Для описания форм, в которых вещества представлены в природе, используют понятия «микрочастица», «атом», «химическая связь», «молекула», «ион» и «кристаллическая решетка». Каждое из них является основным на своем уровне химической организации веществ (см. схему уровней организации в учебнике химии для 8 класса, с. 183).

При изучении объектов субатомного уровня можно получить знания о составе и строении атома, о характеристиках элементарных частиц, в частности о поведении и организации электронов в атоме. Для объяснения этих фактов исследователи привлекают знания квантовой механики.

На атомном уровне атом исследуют как целостную систему и привлекают такие понятия, как «химический элемент», «валентные возможности атома», «реакционная способность атома».

При изучении объектов молекулярного уровня главное внимание уделено молекулам и процессам их образования. Поэтому в описываемую подсистему

знаний входит понятие «химическая связь», включающее представления о ее видах и механизмах ее образования, а также о геометрии молекул, изомерии и т. д. В этом блоке знаний присутствует и понятие «немолекулярные соединения».

Факты, полученные на макромолекулярном уровне, содержат информацию о различных веществах атомного, молекулярного и ионного строения, о способах их образования из атомов, молекул и ионов. На основе этих данных формируются и уточняются понятия «кристалл», «аморфное вещество», «химическое соединение переменного состава» (включает понятия «сплав», «раствор», «дисперсная система»), «комплексное соединение», «смесь» и многие другие. Эти знания раскрывают современная теория строения веществ, теория кристаллических решеток, координационная теория, теория растворов и др.

**3. Подсистема знаний о свойствах веществ** образована в основном знаниями, полученными при наблюдениях и экспериментах. Важнейшими понятиями, входящими в этот блок знаний, являются «реакционная способность веществ», «физические свойства», «химические свойства», «условия химической реакции», а также понятие «химическое уравнение», отражающее химические свойства веществ. Теоретической основой данной подсистемы является идея о зависимости свойств от состава и строения, а также периодический закон. При использовании и пополнении этой подсистемы знаний исследователь сначала обращается к сведениям о строении веществ, затем рассматривает их реакционную способность, физические и химические свойства, а потом отражает эти свойства при помощи уравнений реакций.

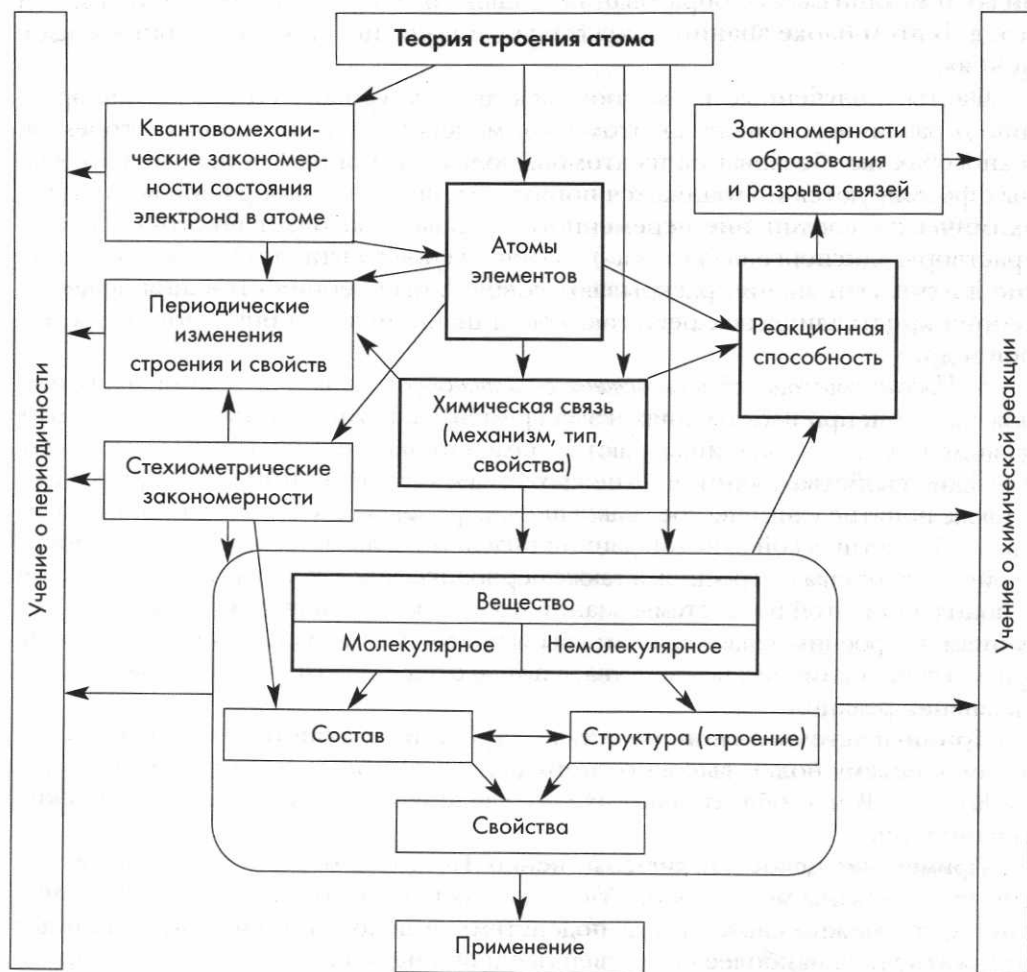
Три подсистемы знаний о составе, строении и свойствах веществ образуют подсистему более высокого порядка — *подсистему знаний о химическом соединении*. В нее обязательно входят сведения о применении химических соединений.

**Применение целостной системы знаний.** Понятия, образующие разные подсистемы, связаны между собой. Учитывая их взаимоотношения и подчинение друг другу, можно сложить эти подсистемы в целостную систему. Она будет отражать лишь наиболее существенные и общие понятия, из которых можно при необходимости вывести второстепенные понятия (схема 4).

Выстроенная таким образом теоретическая система знаний (понятий) о веществе позволяет объяснять, прогнозировать, познавать химические объекты, описывать и обобщать новую информацию о них.

Для воссоздания и использования системы как единого целого надо применить теоретические методы познания (см. § 5). Исследователь должен мысленно двигаться от общего к особенному, затем — к единичному и обратно. Например, *общие признаки* (состав, строение, свойства) присущи всем веществам, *особенные признаки* характерны для классов и групп соединений, *единичные признаки* подчеркивают индивидуальность конкретного вещества.

**Схема 4. Модель системы знаний о веществе**



**Основные понятия.** Система знаний о веществе • Фундаментальные понятия • Подсистемы (блоки) знаний о веществе

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие понятия в химии являются фундаментальными?
- 2. Что включают подсистемы знаний о составе, строении, свойствах веществ?
- 3. Какие признаки, присущие веществам, являются общими; особенными; единичными? Приведите примеры.
- \* 4. Составьте схему взаимосвязей между составом, строением и свойствами ионного вещества на всех уровнях организации.

## Практическая работа № 2

### Приготовление растворов с заданной молярной концентрацией

**Цель работы:** научиться готовить раствор с заданной молярной концентрацией.

#### Задания

1. Приготовить 100 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,2 М.

2. Приготовить 100 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,10 М из раствора с массовой долей соляной кислоты 20 % ( $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$ ).

#### Ход работы

Перед выполнением работы произведите необходимые расчеты для выполнения заданий. Приготовьте растворы, соблюдая необходимые правила техники безопасности, особенно при работе с кислотой.

#### Порядок выполнения работы

1. Для приготовления раствора хлорида натрия взвесьте на весах необходимую массу вещества. Для приготовления разбавленного раствора соляной кислоты отмерьте цилиндром нужный объем исходного раствора.

2. Навеску (или объем исходного раствора) перенесите, используя воронку, в мерную колбу на 1 л (или на 0,5 л). Воронку обмойте небольшим количеством дистиллированной воды, взятой для приготовления раствора, сливая ее в колбу.

3. В колбу с навеской (исходным раствором) постепенно долейте дистиллированную воду до метки.

4. Закройте колбу пробкой и перемешайте раствор.

5. Оформите отчет о работе, в котором представьте расчеты и опишите порядок действий.

## Некоторые факты коллоидной химии

(Дополнительный материал к главе 4)

Если сварить густой кисель и охладить его, то раствор постепенно загустеет и превратится в студень. Такой студень нельзя назвать ни твердым, ни жидким телом. Причины, вызывающие такое превращение, могут быть различными. Например, раствор мыла переходит в гелеобразное состояние при добавлении к нему неорганической соли, раствор желатина застывает при охлаждении.

При образовании **геля** частицы дисперсной фазы теряют свободу движения, соединяются друг с другом, образуя мицеллы (нити), которые, переплетаясь, формируют сетчатую структуру. В петлях «сети» заключен растворитель. Если в растворе мало коллоидных частиц, то гель почти прозрачен, если много — образуется плотный каркас и гель становится непрозрачным.



Тело человека приблизительно на две трети состоит из воды, но эта вода в основном находится в составе золь и гелей. В теле медузы на долю сухого вещества по весу приходится около 1%, остальные 99% — связанная вода. Такого маленького количества твердого вещества вполне достаточно для того, чтобы существовал организм, способный питаться, дышать, размножаться.

Гель при потере влаги переходит в состояние твердого **золя**. При этом одни виды гелей мало изменяются в объеме — получается хрупкая масса, которую легко растереть в порошок. Твердые золи очень пористые, поэтому они хорошие поглотители. Такой структурой обладают золи почвы — глины, силикаты.

Другие виды гелей при высушивании сильно сжимаются, но приобретают иные ценные качества — эластичность и способность к набуханию. Роль процесса набухания в природе очень велика. Например, чтобы семя растения проросло, оно должно сначала впитать в себя воду.

Человек потребляет в сутки с пищей и питьем около 2 л воды. В то же время установлено, что организм за сутки вырабатывает около 1 л слюны, от 0,5 л до 1 л желчи и до 2 л желудочного сока. Откуда берется столько воды, необходимой для образования этих жидкостей? Оказывается, потребляемая человеком вода в организме используется неоднократно. Белки, входящие в состав стенок кишечника, вбирают в себя воду и передают ее белкам крови, которые в свою очередь передают ее другим тканям организма. Организм очень точно регулирует попеременное набухание разных коллоидов.

Регуляторами набухания могут быть различные соли и кислоты. Кислоты усиливают набухание. Например, при укусе комара или ожоге крапивой в кожу попадает кислота, появляется отек, а соли, как правило, ему противодействуют.

Гель прочно связывает воду: выдавить ее из набухшего желатина невозможно. Особенно крепко удерживаются те молекулы воды, которые прилегают непосредственно к поверхности коллоидных частиц. Связанная вода по своим свойствам отличается от обыкновенной воды. Например, морозо- и засухоустойчивость растений зависит от количества связанной воды — она с трудом вымораживается или испаряется.

Количество связанной воды имеет большое значение в пищевой промышленности. Чем больше воды удерживает крахмал муки, тем медленнее черствеет хлеб. Крахмал ржаной муки связывает воды почти вдвое больше, чем крахмал пшеничной, поэтому черный хлеб сохраняет свою мягкость дольше, чем белый.

При долгом хранении и золь, и гель постепенно утрачивают способность удерживать воду. Золи переходят в гели, а в гелях каркас перестраивается и высвобождает воду. Так, масло и сыр со временем начинают «слезиться», из сметаны выделяется водянистая жидкость. На старых картинах растрескивается краска, на старой мебели растрескивается лак.

То же самое происходит и в живых организмах. Чем старше организм, тем меньше способность коллоидов, входящих в состав тканей, удерживать воду. Поэтому с возрастом на коже человека появляются морщины, стенки кровеносных сосудов становятся более хрупкими, волосы — более ломкими. Старение организма и «старение» коллоидов в нем — два параллельно идущих процесса.

В настоящее время ученые ведут работу по изучению «старения» коллоидов. Эти исследования могут разрешить очень важную биологическую проблему: возвращение коллоиду его «молодости» и омоложение организма.

## Выводы

1. В природе нет абсолютно чистых веществ. Все, что нас окружает, состоит из смесей. Вещества и смеси имеют много различий: по способу образования, составу, физическим свойствам.
2. Смеси веществ образуют системы, состоящие из фаз, находящихся в различном агрегатном состоянии. Различают гомогенные и гетерогенные системы, которые подразделяются на дисперсные, коллоидные и истинные растворы.
3. Дисперсные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды и имеют два важных признака: дисперсность и гетерогенность. Их разделяют на грубодисперсные и микрогетерогенные.
4. Коллоидные растворы — устойчивые микрогетерогенные системы, существующие в виде золя и геля.
5. Истинные растворы — устойчивые, гомогенные системы переменного состава, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия. Растворы бывают ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. Количественными характеристиками растворов являются показатели растворимости и концентрация вещества в растворе, которая выражается разными способами.
6. В познании веществ важно учитывать уровни их химической организации (субатомный, атомный, молекулярный и макромолекулярный) с установлением на каждом из них взаимосвязей состава, строения и свойств.
7. Знания о веществе объединяются в систему, включающую в себя следующие подсистемы понятий: о составе веществ, о строении веществ и о свойствах веществ.

## § 17. Тепловые эффекты реакций. Энтальпия. Термохимические уравнения

**?** Что называется тепловым эффектом реакции? В каких единицах он измеряется?

Какие реакции называют эндотермическими, а какие — экзотермическими? Приведите примеры.

Что называется термохимическим уравнением? Приведите примеры.

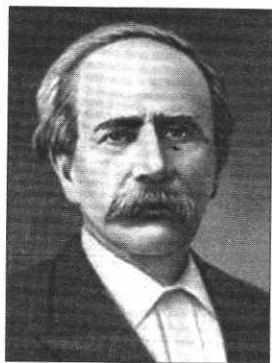
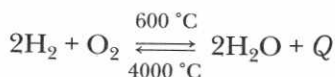
Вспомните из курса физики, что такое изобарный процесс, изохорный процесс. Как в курсе физики определяется, что такое работа?

Вспомните, что означают понятия «система», «фаза», «гомогенная система», «гетерогенная система».

В химии важна количественная оценка стремления веществ к взаимодействию, их реакционной способности. Французский ученый М. Бертло в 1867 г. выдвинул принцип, в соответствии с которым такой мерой стремления веществ к взаимодействию являлся тепловой эффект реакции. Действительно, во многих случаях чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем легче вещества вступают во взаимодействие и тем устойчивее образующиеся продукты.

Однако, несмотря на кажущуюся привлекательность принципа Бертло, он не может быть универсальным критерием оценки стремления реагентов к взаимодействию.

Известно много химических реакций, которые в одних условиях происходят с выделением теплоты, а в других — самопроизвольно осуществляются в обратном направлении, т. е. с поглощением энергии. Например, при 600 °С водород с кислородом реагируют со взрывом и с выделением большого количества теплоты, а при 4000 °С, наоборот, пары воды разлагаются на простые вещества, при этом теплота поглощается:



Марселен Бертло  
(1827–1907)

В связи с этим обратимость многих химических процессов и существование самопроизвольных эндотермических реакций свидетельствуют о том, что

тепловой эффект не является единственным критерием осуществимости реакций.

Чтобы оценить возможность осуществления реакции, важно рассмотреть основы химической термодинамики.

### Важнейшие понятия термодинамики

Научная дисциплина термодинамика изучает:

- переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой в равновесных системах и при переходе к равновесию;
- энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий протекания процессов;
- возможность, направление и пределы самопроизвольного (т. е. без затраты работы извне) осуществления самих процессов в рассматриваемых условиях.

Развитие различных прикладных направлений термодинамики постепенно предопределило их выделение в самостоятельные разделы, среди которых появилась *химическая термодинамика*. Важно точно определить некоторые понятия, термины и величины, используемые в этой области.

В химической термодинамике широко используется понятие «система» (см. § 13).

Системы характеризуются *термодинамическими функциями*.

Одной из важнейших термодинамических функций системы является ее энергия. *Полная энергия системы* состоит из трех видов энергии:

- кинетической энергии движения системы как целого объекта;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле;
- внутренней энергии химической системы.

**Внутренняя энергия. Энтальпия.** Воздействие гравитационного поля Земли на химические реакции является весьма малым. В большинстве случаев изменение кинетической и потенциальной энергий можно не учитывать и считать, что изменение полной энергии системы определяется лишь изменением ее *внутренней энергии*.

**Внутренняя энергия ( $U$ )** — это общий запас энергии системы, складывающийся из энергии движения и взаимодействия атомов (атомных частиц), молекул, ядер, а также электронов в атомах, молекулах и кристаллах, из внутриядерной энергии и т. п.

Абсолютные значения внутренней энергии неизвестны и непосредственно их измерить невозможно, поэтому о суммарном изменении внутренней энергии системы  $\Delta U$  можно судить только по обмену внутренней энергии системы с внешней средой и таким формам обмена энергией, как теплота и работа.

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты  $Q$  переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется

на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $A$ :

$$Q = \Delta U + A$$

Приведенное уравнение выражает *закон сохранения энергии* — *первый закон термодинамики*:

**Сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над ней) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте.**

Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ: а) нагревается, т. е. его внутренняя энергия  $U$  возрастает; б) расширяется, т. е. производит работу подъема поршня  $A$ .

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления. В первом приближении (при  $p = \text{const}$ ) она равна произведению давления  $p$  на изменение объема системы  $\Delta V$  при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V$$

При *изохорном процессе* ( $V = \text{const}$ ), поскольку изменения объема системы не происходит,  $A = 0$ . Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Таким образом, если химическая реакция происходит при постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты  $Q_v$  (индекс «v» показывает, что процесс происходит при постоянном объеме) связано с изменением внутренней энергии системы.

При *изобарном процессе* ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект  $Q_p$  (индекс «p» показывает, что процесс происходит при постоянном давлении) равен:

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

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1), \text{ или}$$

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

Введем обозначение:  $U + pV = H$ .

$$\text{Тогда } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величину  $H$  называют *энтальпией* (от греч. *en* — «в» и *thalpos* — «тепло»).

Таким образом, энергетический эффект реакции равен:  
при изохорном процессе — изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U,$$

при изобарном процессе — изменению энтальпии системы:

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

Энергетический эффект реакции, происходящей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта реакции, происходящей при по-

стоянном объеме, на величину  $p \Delta V$ . Для химического процесса, происходящего при постоянном давлении,  $\Delta V$  представляет собой разность между суммой объемов продуктов реакции и суммой объемов исходных веществ.

До сих пор для расчетов по термодинамическим уравнениям вы пользовались тепловым эффектом реакции  $Q$ . В дальнейшем с позиций термодинамики мы будем использовать и  $\Delta H$  — изменение энтальпии, которое отражает более широкий энергетический аспект реакции по отношению к целостной системе. Важно отметить, что с позиции термодинамики  $Q$  имеет положительное значение для экзотермических и отрицательное — для эндотермических реакций. С точки зрения термодинамики,  $\Delta H > 0$  для эндотермических реакций и  $\Delta H < 0$  для экзотермических. Таким образом, в термохимических уравнениях  $Q$  и  $\Delta H$  имеют разные знаки при одинаковых числовых значениях энергии.

подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении. Поэтому в дальнейшем более подробно рассмотрим изobarные процессы и оценим энергетический эффект реакции изменением величины энтальпии системы.

Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к одному молю вещества и условиям, принятым за стандартные. Стандартное состояние — это состояние чистого вещества при давлении  $10^5$  Па и заданной температуре. Стандартные тепловые эффекты принято обозначать  $\Delta H^\circ$ . Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре  $T$  обозначают как  $\Delta H^\circ_T$ . Обычно в справочной литературе указаны значения энтальпии, рассчитанные для температуры 298 К (25 °C). В этом случае обозначение стандартной энтальпии реакции  $\Delta H^\circ_{298}$ .

**Энтальпия (теплота) образования.** Изменение энтальпии может характеризовать с энергетической стороны не только реакцию, но и химическое соединение, полученное в этой реакции. В термохимических расчетах используются значения энтальпии (теплоты) образования веществ.

**Энтальпия образования вещества — тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ.**

Обычно используют стандартную энтальпию образования; ее обозначают  $\Delta_f H^\circ_T$ , где  $T$  — значение температуры в К. Индекс « $f$ » обозначает «formation» — образование.

Стандартную энтальпию образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический иод, ромбическая сера, графит и т. д.), принимают равной нулю. Это отправная точка, от которой отсчитывается энтальпия образования сложных веществ и термодинамически неустойчивых простых веществ. Значения стандартной энтальпии образования некоторых веществ приведены в таблице 9.



**Таблица 9. Стандартная энтальпия образования некоторых веществ**

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (к.)	-1676	$\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	-285,83
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (к.)	-3442,2	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ж.)	-814,2
$\text{CO}$ (г.)	-110,5	$\text{KCl}$ (к.)	-435,9
$\text{CO}_2$ (г.)	-393,5	$\text{KNO}_3$ (к.)	-493,2
$\text{CaCO}_3$ (к.)	-1206,9	$\text{KOH}$ (к.)	-425,8
$\text{CaCl}_2$ (к.)	-796,3	$\text{NO}$ (г.)	90,25
$\text{CaF}_2$ (к.)	-1220,5	$\text{NaOH}$ (к.)	-425,6

Поскольку синтезировать один и тот же продукт можно различными способами, для однозначной характеристики его термодинамических свойств применяют только такую реакцию, где в качестве исходных веществ участвуют простые вещества в своих термодинамически устойчивых (или стандартных) состояниях.

■ Термодинамически устойчивым состоянием простого вещества, существующего при  $T = 298 \text{ К}$  в твердом виде, считают его чистый кристалл под давлением  $1 \text{ атм} = 101\,325 \text{ Па}$ .

Если простое вещество может существовать при  $298 \text{ К}$  в двух и более аллотропных формах, термодинамически стабильным состоянием будет его наиболее устойчивая форма. Так, термодинамически устойчивым состоянием углерода будет графит, а не алмаз, серы — ромбическая сера, а не моноклинная. Исключение составляют только фосфор и олово: их термодинамически устойчивым состоянием считают белый фосфор и белое олово, а не черный фосфор и серое олово (более стабильные модификации).

Если простое вещество при  $298 \text{ К}$  представляет собой жидкость, как, например, бром или ртуть, его термодинамически устойчивым состоянием считают чистую жидкость под давлением  $1 \text{ атм}$ . Если простое вещество при  $298 \text{ К}$  представляет собой газ, то его термодинамически устойчивым состоянием будет газ с собственным давлением  $1 \text{ атм}$ .

**Тепловые эффекты.** *Тепловые эффекты реакций* определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Следует отметить, что невозможно определить абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии. Однако для термохимических расчетов это несущественно, поскольку важен энергетический эффект процесса — изменение состояния системы, т. е. изменение значений  $U$  и  $H$ .

При *экзотермических* реакциях теплота выделяется, т. е. уменьшается энтальпия, или внутренняя энергия системы, и значения  $\Delta H$  и  $\Delta U$  для них отрицательны:  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta U < 0$ .

При *эндотермических* реакциях теплота поглощается, т. е.  $H$  и  $U$  системы возрастают, а  $\Delta H$  и  $\Delta U$  имеют положительные значения:  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta U > 0$ .

Уравнения химических реакций с указанием теплового эффекта называют *термохимическими уравнениями*.

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния реагентов. В термохимических уравнениях указывается фазовое состояние и полиморфная модификация реагирующих и образующихся веществ: газовое (г.), жидкое (ж.), кристаллическое (к.), твердое (тв.), растворенное (р.) и др.

Ниже приведены примеры термохимических уравнений реакций:



Первая реакция является экзотермической, а вторая – эндотермической.

**Основные понятия.** Внутренняя энергия системы • Первый закон термодинамики • Энтальпия • Тепловой эффект химической реакции • Термохимическое уравнение

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Первый закон термодинамики – закон сохранения энергии. Как в свете этого закона взаимосвязаны теплота и работа?
- ▲ 2. Почему в термохимических уравнениях указывают агрегатное состояние веществ?
- 3. Почему при расширении газа (в открытом сосуде) произойдет его охлаждение? В тексте параграфа вы узнали, что для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления.  
При  $p = \text{const}$   $A = p \Delta V$ . Как соотнести это уравнение с известным вам из курса физики  $A = F \cdot s$ ?
- 4. Почему для экзотермических реакций значение изменения энтальпии отрицательно, а для эндотермических – положительно?
- 5. Почему энергетический эффект реакции, происходящей при постоянном давлении, отличается от энергетического эффекта той же реакции, происходящей при постоянном объеме? Ответ обоснуйте.
- 6. Используя таблицу 9, составьте термохимическое уравнение реакций: а) горения угля в кислороде; б) синтеза оксида азота (II) из простых веществ; в) горения калия в хлоре.

## § 18. Закон Гесса

? Что изучает термохимия?

Как называются функции, которые зависят только от состояния системы?

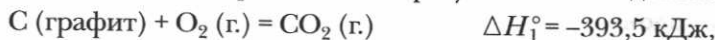
Почему их изменение определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое?

В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским ученым-химиком Г.И. Гессом в 1841 г. На основании систематических исследований Гесс пришел к следующему заключению.

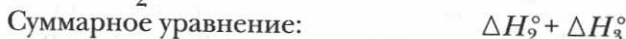
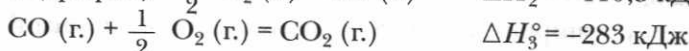
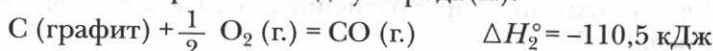
**Тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.**

Иными словами, тепловой эффект любой реакции не зависит от того, образовалось ли соединение сразу из исходных веществ, или оно получилось в результате ряда последовательных реакций.

Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как непосредственный результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



Герман Гесс  
(1802–1850)

Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания  $\text{CO}$  равны:  $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$ .

Приведенные рассуждения можно представить в виде так называемой *энтальпийной диаграммы* (рис. 29), которая графически иллюстрирует изменение энтальпии в ходе реакции.

Различие в уровнях энтальпии исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на диаграмме отвечает тепловым эффектам соответствующих реакций.

По энтальпийной диаграмме или приведенному выше равенству нетрудно вычислить одну из величин  $\Delta H^\circ$ , зная две другие.

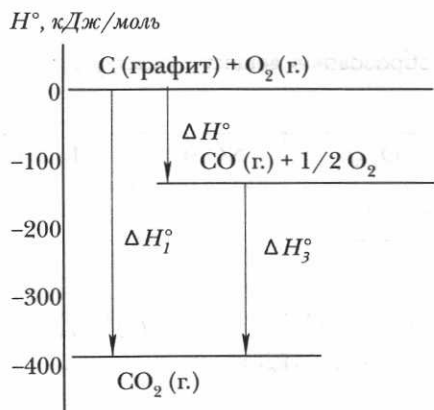


Рис. 29. Энтальпийная диаграмма процессов окисления графита и СО

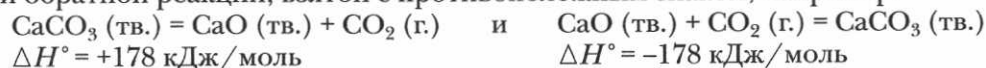
Как известно, тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_1^\circ$ ) и горения СО ( $\Delta H_3^\circ$ ) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования СО ( $\Delta H_2^\circ$ ) измерить невозможно, так как при горении угля в условиях недостатка кислорода образуется смесь СО и  $\text{CO}_2$ . Но теплоту образования СО можно рассчитать по известным значениям  $\Delta H_1^\circ$  и  $\Delta H_3^\circ$ .

Закон Гесса справедлив для любых химических процессов, происходящих с изменением энергии. Кроме тепловых эффектов химических реакций, с его помощью можно рассчитывать энергии химических связей, кристаллических решеток, теплоту растворения и др.

Закон Гесса был открыт в период становления закона сохранения энергии. В нем впервые выявилось, что внутренние энергии системы и энтальпия системы являются функциями состояния, т. е. они не зависят от пути перехода системы из начального в конечное состояние.

**Практическое значение закона Гесса.** Большое практическое значение имеют *следствия из закона Гесса*:

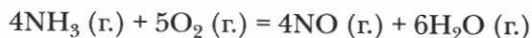
а) в случае обратимой реакции энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком, например:



б) тепловой эффект реакции (энтальпия реакции) равен сумме значений энтальпии образования продуктов реакции за вычетом суммы значений энтальпии образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Так как значения стандартной теплоты образования различных веществ можно найти в справочнике, то не составит особого труда рассчитать тепловой эффект практически любой реакции.

■ Например, рассчитаем тепловой эффект реакции каталитического окисления аммиака:



Находим из справочника значения энтальпии образования веществ, участвующих в реакции:

Вещество	$\text{NH}_3 (\text{г.})$	$\text{O}_2 (\text{г.})$	$\text{NO} (\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-46,2	0	90,3	-241,8

Вычисляем тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ = [4\Delta_f H^\circ (\text{NO}) + 6\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O})] - [4\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) + 5\Delta_f H^\circ (\text{O}_2)] =$$

$$= 4 \cdot 90,3 + 6 \cdot (-241,8) - 4 \cdot (-46,2) - 5 \cdot 0 = -904,8 \text{ (кДж)}$$

Данная реакция — экзотермическая,  $\Delta H^\circ < 0$ .

В связи с тем, что значение энтальпии зависит от температуры, реальный тепловой эффект данной реакции при высоких температурах будет отличаться от вычисленного здесь. Но для приблизительной оценки теплового эффекта реакции часто оказывается достаточно оперировать значениями стандартной энтальпии образования.

### Основные понятия. Закон Гесса • Следствия из закона Гесса

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите пример реакции, которую можно осуществить в несколько стадий. Сравните тепловой эффект этой реакции и сумму тепловых эффектов всех стадий.
- ▲ 2. Используя справочные данные (табл. 9), рассчитайте тепловой эффект реакций:
  - а)  $\text{Al} (\text{тв.}) + \text{CuO} (\text{тв.}) \rightarrow \text{Cu} (\text{тв.}) + \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{тв.})$
  - б)  $\text{H}_2\text{S} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$
  - в)  $\text{KClO}_3 (\text{тв.}) \rightarrow \text{KCl} (\text{тв.}) + \text{O}_2 (\text{г.})$

## § 19. Энтропия

- ?** Приведите примеры экзо- и эндотермических процессов. Почему осуществление экзотермических процессов является энергетически выгодным?

Энергетически выгодным является осуществление экзотермических реакций, когда система теряет энергию. Однако известны многие химические и физические процессы, которые являются эндотермическими. Следовательно,

по одному только изменению энтальпии еще нельзя судить о том, будет самопроизвольно осуществляться реакция или нет. Чтобы предсказать, возможно ли самопроизвольное осуществление реакции, необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию состояния, называемую *энтропией* ( $S$ ).

Термин «энтропия» (от греч. *en* — «в» и *thrope* — «превращение», «перемена») был введен в науку в 1854 г. немецким физиком Р. Клаузиусом, который анализировал процессы, происходящие при работе идеальной тепловой машины.

Попробуем разобраться, что такое энтропия. Для того чтобы раскрыть это понятие, существует несколько подходов. Одним из них является подход, характеризующий энтропию с точки зрения вероятности состояния системы.

Системы, в которых осуществляются химические реакции, состоят из очень большого числа частиц. В системах самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, которые приведут ее в более вероятное, а следовательно, в более стабильное состояние. Состояние системы, которое характеризуется обычными термодинамическими параметрами, например давлением, температурой, объемом, концентрацией веществ, называется *макросостоянием*.

Но любая химическая система состоит из огромного числа частиц, каждая из которых находится в движении. У любой такой частицы непрерывно изменяются координаты, скорость движения, импульс и энергия. Совокупность таких мгновенных характеристик каждой из частиц называют *микросостоянием*. Каждому макросостоянию системы соответствует огромное число микросостояний. Если система находится в равновесии, то ее микросостояния меняются непрерывно, но так, чтобы макросостояние в целом оставалось неизменным.

Число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние системы, называют *термодинамической вероятностью* ( $W$ ).

Немецкий физик Л. Больцман связал энтропию с термодинамической вероятностью уравнением, которое называют *уравнением Больцмана*:

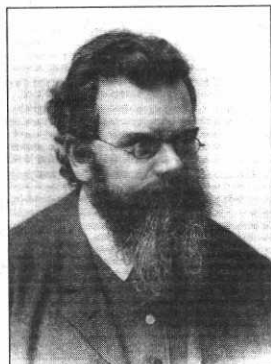
$$S = k \cdot \ln W$$

Коэффициентом пропорциональности  $k$  в этом уравнении является постоянная Больцмана — отношение универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро. Постоянная Больцмана — это универсальная газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Единицей энтропии является 1 Дж/(моль · К).

Уравнение Больцмана характеризует энтропию как *меру термодинамической вероятности состояния веществ и систем*. Но наиболее вероятным является состояние с большей степенью хаотичности или неупорядоченности в системе.



Людвиг Больцман  
(1844–1906)



Рассмотрим это более подробно, проведя следующий эксперимент. Выберем процесс, в ходе которого не происходит выделение или поглощение теплоты, чтобы исключить влияние энтальпийного фактора. Примером такого процесса является расширение разреженного газа. На рисунке 30 изображен сосуд, состоящий из двух колб. Колбы соединены друг с другом трубкой, снабженной краном. Пусть в колбе № 1 — гелий, а в колбе № 2 — неон. Если открыть кран, то газы начнут самопроизвольно смешиваться в результате диффузии.

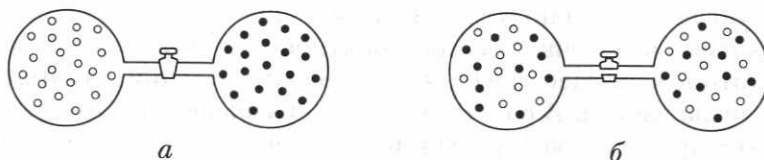


Рис. 30. Эксперимент по смешиванию газов: *а* — исходное состояние системы, когда кран закрыт; *б* — состояние, в которое приходит система после открывания крана

После смешивания газы окажутся в состоянии с большей степенью беспорядка, чем до смешивания. Но именно это состояние оказывается наиболее вероятным. Следовательно, после смешивания газы обладают большей энтропией.

Чтобы более наглядно показать, как связаны энтропия и термодинамическая вероятность, представим себе, что в колбе № 1 всего четыре молекулы какого-либо газа (обозначим их «*a*», «*b*», «*c*» и «*d*»), а в колбе № 2 молекул нет. Есть несколько вариантов распределения молекул в сосуде после открывания крана (табл. 10).

Таблица 10. Распределение молекул в эксперименте по смешиванию газов

Состояние		Способы реализации		Число способов реализации данного состояния, $W$
Число молекул в колбе № 1	Число молекул в колбе № 2	Молекулы в колбе № 1	Молекулы в колбе № 2	
1	2	3	4	5
0	4	—	<i>a, b, c, d</i>	1
1	3	<i>a</i>	<i>b, c, d</i>	4
		<i>b</i>	<i>a, c, d</i>	
		<i>c</i>	<i>a, b, d</i>	
		<i>d</i>	<i>a, b, c</i>	

1	2	3	4	5
2	2	$a, b$	$c, d$	6
		$a, c$	$b, d$	
		$a, d$	$b, c$	
		$b, c$	$a, d$	
		$b, d$	$a, c$	
		$c, d$	$a, b$	
3	1	$b, c, d$	$a$	4
		$a, c, d$	$b$	
		$a, b, d$	$c$	
		$a, b, c$	$d$	
4	0	$a, b, c, d$	—	1
Всего вариантов распределения				16

Как видите, макросостоянию, когда все четыре молекулы находятся в одном из сосудов, соответствует два микросостояния, а макросостоянию, когда две молекулы находятся в одном сосуде, а две других — в другом, или одна из молекул — в одном сосуде, а три — в другом, соответствует 14 ( $4 + 6 + 4$ ) микросостояний. Логично предположить, что вероятность состояния системы, когда все молекулы находятся в разных сосудах, больше. Такое распределение частиц менее упорядоченное, чем то, когда все молекулы находятся в одном из сосудов, в нем большая степень беспорядка. Таким образом, термодинамическая вероятность выше в случае состояния с большей степенью беспорядка. Следовательно, состояние с большей степенью беспорядка обладает и большей энтропией.

| **Энтропия** — это мера неупорядоченности в системе.

**Задание.** Подумайте, в каком случае больше значение энтропии: у веществ в кристаллическом или в газообразном состоянии? Свой ответ проверьте по таблице «Значения стандартной молярной энтропии веществ».

В химической реакции всегда происходит изменение энтропии. Именно это изменение энтропии, наряду с изменением энтальпии, в реакции необхо-

димо учитывать, если требуется предсказать, возможно ли самопроизвольное осуществление той или иной химической реакции. Однако, прежде чем мы обсудим соотношение между изменениями энтропии и энтальпии и возможностью самопроизвольного протекания реакции, необходимо познакомиться со вторым законом термодинамики.

**Второй закон термодинамики.** Первый закон термодинамики утверждает, что, хотя между системой и ее окружением возможна передача энергии, энергия никогда не создается и не исчезает. Этот закон накладывает на химические и физические превращения требование сохранения энергии.

Второй закон термодинамики утверждает:

**Все самопроизвольно протекающие процессы обязательно сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения.**

Вернемся к эксперименту со смешиванием газов (см. рис. 30). В этом процессе не происходит изменения энергии, не выделяется и не поглощается теплота. Суммарная энтальпия газов до и после смешивания совершенно одинакова. Однако смешивание приводит к более хаотическому распределению частиц, к состоянию с большей энтропией. Вероятность равномерного распределения молекул газа по всему объему системы из двух колб намного выше, чем вероятность их скопления в какой-то одной колбе. Если открыть кран, газы перемешиваются и процесс их самопроизвольного сжатия или неравномерного распределения в системе становится практически невероятным.

Второй закон термодинамики, возможно, является одним из наиболее общих положений всей науки в целом. Существует много различных формулировок этого закона, например:

- При самопроизвольных процессах в системах, имеющих постоянную энергию, энтропия всегда возрастает (Р. Клаузиус).
- Состояние с максимальной энтропией является наиболее устойчивым состоянием для изолированной системы (Э. Ферми).
- Каждый физический или химический процесс в природе происходит таким образом, чтобы увеличивалась сумма энтропии всех тел, которые принимают участие в этом процессе (М. Планк).

Но главная мысль всех этих формулировок заключается в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит *постоянное возрастание степени беспорядка*, т. е. энтропии.

Из второго закона термодинамики следует, что для любых самопроизвольных процессов:

$$\Delta S_{\text{полн}} > 0,$$

где полное (суммарное) изменение энтропии в результате химического или физического превращения определяется выражением:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}}$$

**Изменения энтропии в химических реакциях.** Энтропия одного моля вещества в его стандартном состоянии при соответствующей температуре назы-

вается **стандартной молярной энтропией**. Стандартная молярная энтропия обозначается символом  $S^\circ$  и имеет размерность Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

В таблице 11 указаны стандартные молярные энтропии некоторых веществ при температуре 25 °С. Энтропия любого фиксированного количества вещества увеличивается в такой последовательности: твердое вещество → жидкость → газ.

Отметим, что стандартные молярные энтропии простых веществ *не равны нулю*.

**Таблица 11. Значения стандартной молярной энтропии некоторых веществ  $S^\circ$  (298 К)**

Твердые вещества	$S^\circ(298 \text{ К})$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	Жидкие вещества	$S^\circ(298 \text{ К})$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>	Газообразные вещества	$S^\circ(298 \text{ К})$ Дж · моль <sup>-1</sup> · К <sup>-1</sup>
С (алмаз)	2,4	H <sub>2</sub> O	69,9	H <sub>2</sub>	131,0
Cu	33,1	Hg	76,0	CH <sub>4</sub>	186,2
CaO	38,1	Br <sub>2</sub>	156,6	O <sub>2</sub>	205,0
KCl	82,6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	160,7	CO <sub>2</sub>	213,6
CaCO <sub>3</sub>	88,0	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	173,3	Cl <sub>2</sub>	233,0
KClO <sub>3</sub>	143,0	CHCl <sub>3</sub>	201,8	NO <sub>2</sub>	239,9

Изменение стандартной молярной энтропии в химической реакции определяется уравнением:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{продукты}) - \sum S^\circ (\text{реагенты})$$

**Основные понятия.** Термодинамическая вероятность • Макросостояние • Микросостояние • Энтропия • Второй закон термодинамики • Стандартная молярная энтропия

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры процессов, в ходе которых, на ваш взгляд, происходит возрастание энтропии.
- ▲ 2. Сравните энтропию льда, водяного пара, жидкой воды. Ответ мотивируйте.

- 3. Приведите примеры эндотермических реакций, в ходе которых происходит увеличение энтропии. Обратите внимание, как влияет повышение температуры на ход этих реакций.
- 4. Как меняется энтропия в ряду:  $O-O_2-O_3$  (от атомарного кислорода к молекуле озона)? Ответ мотивируйте.
- 5. Используя данные таблицы 10, вычислите изменение стандартной энтропии в ходе реакций:  
 $CH_4 (г.) + O_2 (г.) = CO_2 (г.) + H_2O (г.)$   
 $CaCO_3 (тв.) = CaO + CO_2$   
 $KClO_3 (тв.) = KCl (тв.) + 1,5 O_2 (г.)$
- 6. Рассмотрите еще раз рисунок 21. Предположим, что в колбе № 1 находится газ, а в колбе № 2 — вакуум, кран закрыт. Что произойдет после того, как кран открыть? Сопровождается ли процесс, который произойдет, тепловым эффектом? Как это можно доказать?

## § 20. Энергия Гиббса. Прогнозирование возможностей осуществления реакций

- ? Что такое энтальпия и энтропия? Являются ли они функциями состояния? К чему стремится всякая система: к достижению минимума или максимума потенциальной энергии?  
 В чем заключается сущность второго закона термодинамики?

Итак, для того чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, следует учитывать два фактора — энергию и энтропию.

**1. Энергия.** Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. В химических системах при осуществлении реакций в условиях постоянного давления изменение энергии определяется изменением энтальпии. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока полная энтальпия системы не достигнет минимума.

**2. Энтропия.** Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению состояния, характеризующегося максимальной степенью беспорядка.

Например, в реакциях горения изменение энтальпии оказывает более существенное влияние, чем изменение энтропии. Таким образом, движущей силой этой реакции является изменение энтальпии. А в эндотермических реакциях преобладающую роль играет изменение энтропии. Эти реакции протекают самопроизвольно, несмотря на то что система поглощает энергию.

Как же можно сбалансировать между собой оба указанных выше фактора и учесть одновременно действие каждого из них?

Это позволяет сделать особая термодинамическая функция состояния, которая называется *энергией Гиббса* ( $G$ ) и определяется с помощью уравнения:

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

где  $G$  — энергия Гиббса,  $H$  — энтальпия,  $T$  — абсолютная температура в К,  $S$  — энтропия.

Так как энтальпию невозможно измерить непосредственно (напомним, что  $H = U + pV$ ), то и энергию Гиббса определить непосредственно невозможно. Поэтому, также как и в случае с энтальпией, есть смысл рассматривать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

■ Суммарное изменение энтропии при протекании самопроизвольного процесса равно сумме изменения энтропии системы и изменения энтропии окружения системы:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{окружение}} \quad (2)$$

Изменение энтропии в системе, где происходит химическая реакция, определяется уравнением

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{продукты}) - \sum S^\circ (\text{реагенты}), \quad (3)$$

а изменение энтропии окружения — уравнением

$$\Delta S_{\text{окружение}} = -\Delta H/T \quad (4)$$

Тогда уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_{\text{система}} - \Delta H/T \quad (5)$$

Если умножить последнее уравнение на  $-T$ , получим

$$-T\Delta S_{\text{полн}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{система}} \quad (6)$$

Член  $-T\Delta S_{\text{полн}}$  определяет изменение энергии Гиббса реакционной системы:

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{полн}} \quad (7)$$

Это и позволяет записать уравнение (2) в виде:

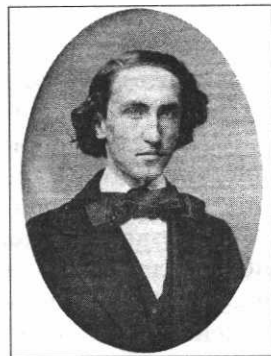
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  относятся к реакционной системе.

Таким образом, изменение энергии Гиббса учитывает изменение энтальпии и изменение энтропии реакционной системы. В уравнении (1)  $\Delta H$  называют *энтальпийным фактором*, а  $T\Delta S$  — *энтропийным*. В связи с тем, что значения энтальпии и энтропии зависят только от температуры, это уравнение справедливо только при постоянной температуре.

Отметим, что энтропийный фактор включает в качестве множителя абсолютную температуру. Этот множитель позволяет учесть, что при высоких температурах системы более разупорядочены, чем при низких температурах.

Из второго закона термодинамики следует, что для самопроизвольного осуществления реакции требуется, чтобы полное изменение энтропии в реакци-



Джозайя Гиббс  
(1839–1903)



онной системе и ее окружении  $\Delta S_{\text{полн}}$  было положительным. Поскольку абсолютная температура всегда принимает только положительные значения, из уравнения (1) следует, что для самопроизвольной реакции изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  должно иметь отрицательное значение,  $\Delta G < 0$ .

Другими словами, если самопроизвольная реакция осуществляется при постоянной температуре и постоянном давлении, энергия Гиббса системы должна уменьшаться.

В расчетах чаще всего пользуются значениями изменения стандартной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ , указанной для стандартных условий (см. § 19).

Стандартной молярной энергией Гиббса образования вещества  $\Delta_f G^\circ$  называется изменение энергии Гиббса, которым сопровождается образование одного моля вещества из входящих в него элементов в их стандартных состояниях. Энергия Гиббса измеряется в кДж/моль. В таблице 12 указаны значения стандартной молярной энергии Гиббса при образовании некоторых соединений.

Ранее отмечалось, что энтальпия образования является мерой устойчивости соединения. Однако об устойчивости соединения гораздо правильнее судить по его энергии Гиббса при образовании вещества. Так же, как и значение энтальпии образования веществ, значение стандартной энергии Гиббса при образовании простых веществ равно нулю.

**Таблица 12. Значения энергии Гиббса при образовании некоторых веществ**

Вещество	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль
CH <sub>4</sub> (г.)	-50,8	HCl (г.)	-95,2
CO <sub>2</sub> (г.)	-394,4	H <sub>2</sub> O (г.)	-228,6
CaCO <sub>3</sub> (тв.)	-1127,7	H <sub>2</sub> O (ж.)	-237,3
CuO (тв.)	-129,9	NH <sub>3</sub> (г.)	-16,7

Стандартное изменение энергии Гиббса для химической реакции можно вычислить аналогично тому, как это делалось для вычисления теплового эффекта реакции (см. закон Гесса).

**Проблема.** Какие выводы можно сделать, зная энергию Гиббса той или иной реакции? Какие выводы можно сделать, зная энергию Гиббса образования того или иного вещества?

**Полезная работа.** Когда в системе происходит превращение при постоянном давлении, то энергия, передаваемая в форме теплоты между системой и ее окружением, является изменением энтальпии  $\Delta H$ . Если представить это изменение энтальпии с помощью уравнения, то видно, что оно выражается в виде суммы двух частей  $\Delta G$  и  $T\Delta S$ :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$\Delta G$  представляет собой часть изменения энтальпии, которая может использоваться для выполнения полезной работы. Остальная часть изменения энтальпии не может использоваться для этого. Она соответствует энтропийному фактору  $T\Delta S$ .

Таким образом, *энергия Гиббса — это та часть энергии, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, и которую можно превратить в полезную работу.*

При обратимом осуществлении процесса работа, которую можно выполнить за счет химической реакции, максимальна. Эта максимальная работа равна взятой с обратным знаком энергии Гиббса реакции:

$$-\Delta G = A_{\max}$$

Величина  $A_{\max}$  определяет так называемую движущую силу реакции; чем она больше, тем более полно при данных условиях происходит процесс превращения исходных веществ в продукты реакции.

**Термодинамическая осуществимость химических реакций.** Химические реакции сопровождаются изменением как энтальпии, так и энтропии. Напомним, что, с позиций термодинамики, самопроизвольная осуществимость процесса зависит от знака  $\Delta G$ : термодинамически осуществимыми являются реакции, для которых  $\Delta G < 0$ . Рассмотрим четыре варианта, которые могут возникнуть при анализе возможности осуществления химических процессов. При этом будем использовать стандартные значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

**Первый вариант.** Реакция экзотермическая, в ходе реакции энтропия возрастает:

$$\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует как энтальпийный, так и энтропийный фактор. Действительно, так как значение  $T\Delta S^\circ > 0$ , то в целом  $\Delta G^\circ < 0$ . В ходе реакции энергия выделяется (энтальпийный фактор благоприятен), а система переходит в менее упорядоченное состояние (энтропийный фактор также благоприятен). Это говорит о том, что реакция самопроизвольно осуществима в данных условиях и необратима.

Например, термодинамические расчеты энергии Гиббса для реакции разложения бертолетовой соли на хлорид калия и кислород



показывают следующее:

$$\Delta H^\circ = -45,5 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ = 247,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -45,5 - 298 \cdot 0,2471 \approx -119,1 \text{ кДж/моль}$$

Отрицательное значение  $\Delta G^\circ$  реакции говорит о том, что разложение бертолетовой соли на кислород и хлорид калия возможно уже при стандартных условиях, при температуре 25 °С (298 К). При обычных условиях эта реакция сама по себе не происходит, существуют кинетические затруднения (см. § 21). Но уже при незначительном нагревании и при наличии катализатора реакция происходит с заметной скоростью.

Реакции, для которых  $\Delta H^\circ < 0$ ,  $\Delta S^\circ > 0$ , имеют как тенденцию к достижению минимума энергии в результате образования более прочных химических связей, так и тенденцию к достижению максимальной неупорядоченности (например, когда в результате реакции происходит образование газообразного вещества. Энтропия газов выше, чем энтропия твердых веществ).

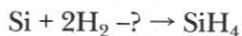
К реакциям такого типа можно отнести многие реакции горения как простых, так и сложных веществ.

**Второй вариант.** Реакция эндотермическая, в ходе предполагаемой реакции энтропия убывает:

$$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$$

Такие реакции практически не могут быть осуществлены, так как  $\Delta G^\circ$  таких реакций принимает положительные значения:  $\Delta G^\circ > 0$ . Осуществлению реакции не способствует ни энтальпийный, ни энтропийный фактор. Поэтому невозможно получить из простых веществ оксиды хлора, оксиды азота (кроме NO), водородные соединения кремния, сурьмы, бора и т. д.

Кремний не реагирует непосредственно с водородом, силан  $\text{SiH}_4$  получают косвенным путем. Докажем, что попытка синтезировать силан (из кремния и водорода) обречена на неудачу:



$$\Delta H^\circ \approx 34,7 \text{ кДж}, \Delta S^\circ \approx -75 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ = 34,7 - 298 \cdot (-0,075) = 57,2 \text{ кДж}$$

Как видите,  $\Delta G^\circ$  реакции синтеза силана составляет 57,2 кДж. Повышение или понижение температуры синтеза не даст результата, так как абсолютная величина  $T\Delta S^\circ$  остается в любом случае отрицательной.

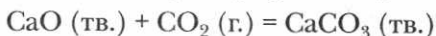
Итак, реакции, для которых  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ < 0$ , не могут происходить самопроизвольно.

**Третий вариант.** Реакция экзотермическая, в ходе реакции энтропия убывает:

$$\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтальпийный фактор, но противодействует энтропийный. Знак  $\Delta G^\circ$  будет зависеть от соотношения этих факторов. Такие реакции обратимы.

В качестве примера рассмотрим реакцию:



$$\Delta H^\circ \approx -178 \text{ кДж}, \Delta S^\circ \approx -160 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta G^\circ = -178 - 298 \cdot (-0,16) = -130 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение  $\Delta G^\circ$  говорит о преобладании энтальпийного фактора. При стандартных условиях реакция осуществляется именно в сторону образования карбоната кальция.

При повышении температуры вклад энтропийного фактора будет более существенным, так как возрастает абсолютная величина  $T\Delta S^\circ$ . С ростом

температуры будет уменьшаться абсолютная величина  $\Delta G^\circ$ , затем достигнет нуля и, наконец, поменяет знак на противоположный. Тогда уже будет осуществляться обратная реакция разложения карбоната кальция на соответствующие оксиды.

Обратите внимание, при  $\Delta G^\circ = 0$  наступает химическое равновесие, влияние энтропийного и энтальпийного факторов скомпенсировано. Попробуем приблизительно вычислить температуру, при которой участвующие в реакции вещества будут находиться в равновесии:

$$\Delta G^\circ = 0$$

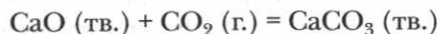
$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$$

$$\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-178}{-0,16} = 1112 \text{ K}$$

$$t = 1112 - 273 = 839^\circ \text{C}$$

Таким образом, при  $839^\circ \text{C}$  и давлении  $\text{CO}_2$ , равном 1 атм, система



будет находиться в равновесии. Разумеется, это приблизительный расчет, так как термодинамические величины меняются с изменением температуры.

**Четвертый вариант.** Реакция эндотермическая, в ходе реакции энтропия возрастает:

$$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтропийный фактор, но противодействует энтальпийный, знак  $\Delta G^\circ$  опять-таки будет зависеть от их соотношения. Реакции обратимы.

Примером такой реакции может быть разложение карбоната кальция при нагревании на соответствующие оксиды (см. пример выше).

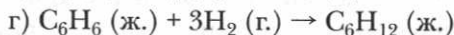
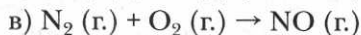
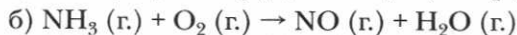
Итак, вычисляя значение  $\Delta G^\circ$ , можно предсказывать осуществимость той или иной реакции с точки зрения термодинамики.

**Основные понятия.** Энергия Гиббса • Энтальпийный фактор  
• Энтропийный фактор

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какими факторами определяется энергия Гиббса?
- ▲ 2. Какую информацию о химической реакции можно получить, вычислив ее энергию Гиббса?
- 3. Почему при  $\Delta G^\circ > 0$  реакция в данных условиях неосуществима самопроизвольно?
- 4. В ходе некоторой эндотермической реакции энтропия возрастает. Расчет  $\Delta G^\circ$  показал, что при обычных условиях она неосуществима. Означает ли это, что данная реакция невозможна в принципе? Что может сделать возможным ее осуществление?

□ 5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте  $\Delta G^\circ$  следующих реакций:



## О термодинамике неравновесных процессов

(Дополнительный материал к главе 5)

Можно ли Вселенную рассматривать как изолированную систему? Р. Клаузиус отразил первый и второй законы термодинамики в такой фразе: «Энергия мира остается постоянной; энтропия стремится к максимальному значению».

В 1872 г. Л. Больцман установил, что возрастание энтропии обусловлено переходом системы из менее вероятного состояния в более вероятное. Тогда эволюция любой замкнутой системы происходит в направлении наиболее вероятного перераспределения энергии. На основании этого можно предположить, что все виды энергии во Вселенной в конце концов перейдут в энергию теплового движения, равномерно распределенную по веществу. Тогда все процессы, обусловленные переносом энергии, массы, заряда, прекратятся; Солнце и звезды в какой-то момент израсходуют запасы энергии, излучив ее во всех направлениях. Все существующие в природе перепады температур выравниваются, все тела приобретут некоторую одинаковую среднюю температуру. При этом полная энергия Вселенной сохранится, но вся жизнь исчезнет. Вселенная придет к состоянию «тепловой смерти».

Неужели Вселенная обречена? Пессимистическая гипотеза тепловой смерти Вселенной прежде всего основана на предположении, что второй закон термодинамики применим ко всем системам, во всех точках пространства, в любой момент времени. Но есть ли какие-то контраргументы? Оказывается, есть.

1. Второй закон термодинамики получен обобщением данных наблюдений и опытов, относящихся к ограниченным (пусть и очень большим) системам. Для распространения этого закона на всю Вселенную нет достаточных оснований.

2. Вселенная не является изолированной системой.

3. За счет существующих взаимодействий, в первую очередь гравитационных, огромную роль в эволюции отдельных областей Вселенной играют флуктуации, случайности, не учитываемые классической термодинамикой.

Большой вклад в развитие альтернативных взглядов на судьбу Вселенной внесли работы бельгийского ученого И. Пригожина. Его исследования проводились в рамках науки, получившей название **синергетики**. За исследования в области термодинамики неравновесных процессов Пригожину присуждена Нобелевская премия по физике в 1977 г.

**Синергетика** предлагает новый подход к исследованиям в различных областях, она заставляет взглянуть на мир и на все процессы, в нем происходящие, как на единую открытую систему, где все взаимосвязано, взаимозависимо. Синергетика не только объеди-

няет разные научные дисциплины, но и дает возможность изучать с единой точки зрения процессы самоорганизации систем.

Рассмотрим систему, далекую от равновесности, с большими перепадами температур и концентраций. Поместим смесь двух газов в сосуд, стенки которого имеют разные температуры. Оказывается, что один из газов (более тяжелый) соберется у холодной стенки, а другой — у горячей. То есть из неупорядоченной смеси получается система с высокой степенью упорядоченности. Этот метод использовали для разделения изотопов урана при производстве атомного оружия.

Таким образом, неравновесность служит источником упорядоченности!

В галактиках из облаков межзвездного газа непрерывно образуются звезды. Облако газа в начальный момент формирования звезды находится в сильно неравновесном состоянии. Вследствие локальных флуктуаций плотности система развивается во времени. Меняется энергия частиц, их концентрация, и первоначально однородное межзвездное вещество разделяется на части — внешнюю, охлаждающуюся при расширении, и внутреннюю, сжимающуюся под действием гравитационных сил. Внутренняя часть звезды разогревается, в ней начинается термоядерная реакция, происходит изменение химического состава. Таким образом, звезды являются источниками новых веществ во Вселенной, они пополняют ими межзвездную среду, и это в свою очередь дает жизнь новым звездам. Звезды и межзвездная среда включены в устойчивый циклический процесс взаимного перехода.

Чем же отличаются неравновесные системы от равновесных? Ученые выделяют следующие особенности неравновесных систем:

- 1) поведение неравновесных систем случайно и не зависит от начальных условий;
- 2) для неравновесных систем существует особая точка в их развитии — точка бифуркации — точка, с которой возможно развитие системы по нескольким направлениям;
- 3) для неравновесных систем характерна когерентность: система ведет себя как единое целое и как если бы она была вмещателем дальнедействующих сил. Несмотря на то что силы молекулярного взаимодействия являются короткодействующими (действуют на расстоянии порядка  $10^{-8}$  см), система структурируется так, как если бы каждая молекула была «информирована» о состоянии системы в целом.

В системах могут сосуществовать равновесные и неравновесные области. Сравним характерные особенности тех и других (табл. 13).

Для формирования в системе новых структур необходимы следующие условия: 1) открытость системы; 2) ее нахождение вдали от равновесия; 3) наличие флуктуации.

Чем сложнее система, тем более многочисленны флуктуации, угрожающие ее устойчивости. От исхода конкуренции между устойчивостью, обеспечивающейся связью, и неустойчивостью из-за флуктуации зависит порог устойчивости системы.

Перейдя такой порог, система попадает в особое состояние, так называемую **точку бифуркации**. В этой точке система становится неустойчивой относительно флуктуаций



Илья Романович  
Пригожин  
(1917–2003)

**Таблица 13. Характерные особенности равновесных и неравновесных областей системы**

Неравновесная область	Равновесная область
1. Система «адаптируется» к внешним условиям, изменяя свою структуру	1. Для перехода от одной структуры к другой требуются сильные возмущения или изменения граничных условий
2. Характерно множество стационарных состояний	2. Характерно одно стационарное состояние
3. Характерна чувствительность к флуктуациям — небольшим влияниям, которые приводят к большим последствиям	3. Нечувствительность к флуктуациям
4. Все части системы действуют согласованно	4. Молекулы ведут себя независимо друг от друга
5. Велика неопределенность поведения системы	5. Поведение системы определяют линейные зависимости

и может перейти к новой области устойчивости. Система как бы колеблется перед выбором одного из нескольких путей эволюции.

По мнению И. Пригожина, большинство систем открыты — они обмениваются энергией, веществом или информацией с окружающей средой. Главенствующую роль в окружающем мире играют не порядок, стабильность и равновесие, а неустойчивость и неравновесность, и большинство систем непрерывно флуктуируют. В точке бифуркации флуктуация достигает такой силы, что организация системы не выдерживает и разрушается. Состояние системы может стать более хаотическим, или она перейдет на новый, более дифференцированный и высокий, уровень упорядоченности. Новые структуры называются диссипативными, для их поддержания требуется больше энергии, чем для поддержания более простых структур.

Диссипативные структуры существуют лишь постольку, поскольку система рассеивает энергию и, следовательно, производит энтропию. Из энергии возникает порядок с увеличением общей энтропии. Таким образом, при определенных условиях энтропия становится прародительницей порядка.

### **Выводы**

1. Химические реакции — это процессы превращения одних веществ в другие. Их можно классифицировать по разным критериям: по тепловому эффекту (экзотермические, эндотермиче-



ские), по признаку изменения степеней окисления (электронодинамические и электроностатические), по признаку обратимости (обратимые и необратимые), по числу фаз в системе (гомогенные и гетерогенные), по способу воздействия на скорость реакции (каталитические, фотохимические и т. д.) и др.

**2.** В химической термодинамике используются термодинамические функции — внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , свободная энергия Гиббса  $G$  и др.

**3.** Тепловой эффект химической реакции (при постоянном давлении) можно оценить по изменению энтальпии  $\Delta H$ . В экзотермической реакции  $\Delta H < 0$ , в эндотермической —  $\Delta H > 0$ .

**4.** В термохимических расчетах используется закон Гесса: тепловой эффект зависит от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса. Он дает возможность рассчитать тепловой эффект реакции, который будет равен сумме значений энтальпии образования продуктов реакции за вычетом суммы значений энтальпии образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

**5.** Для оценки возможности осуществления самопроизвольного процесса необходимо учитывать изменение энтропии в системе. Энтропия — термодинамическая функция, мера вероятности состояния веществ и систем.

**6.** Изменение энергии Гиббса в системе определяется уравнением:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Самопроизвольно при данных условиях могут осуществляться только те процессы, в результате которых  $\Delta G < 0$ . При  $\Delta G = 0$  устанавливается химическое равновесие. Энергия Гиббса позволяет предсказывать направление осуществления реакции.

§ 21. Скорость химических реакций  
и факторы, влияющие на нее

**?** По учебникам для 8 и 9 классов повторите темы «Химические реакции» и «Закон сохранения массы и энергии».

Дайте определения понятиям: «химическая реакция», «молярная концентрация», «активные соударения», «тепловой эффект реакции», «скорость химической реакции», «катализаторы».

Раздел химии, изучающий скорость и механизмы химических реакций, называется *химической кинетикой*.

Математическое выражение для скорости химических реакций дал в 1850 г. немецкий химик Л. Вильгельми. Исследуя действие кислот на тростниковый сахар, он сделал вывод, что количество сахара, гидролизующегося в единицу времени, пропорционально концентрации исходного раствора сахара.

*Скорость химической реакции определяется изменением количества реагирующих веществ или продуктов реакции за единицу времени в единице объема (для гомогенных систем) или на единице поверхности (для гетерогенных систем).*

Для гомогенных систем, в которых реакции протекают во всем объеме системы,

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость химической реакции,  $\Delta n$  — изменение количества вещества,  $V$  — объем системы,  $\Delta \tau$  — интервал времени, в котором определяют скорость реакции.

Скорость реакции — величина положительная, поэтому знак « $\pm$ » перед дробью дает возможность выбора: « $+$ » — если скорость реакции определяется по изменению количества продукта реакции; « $-$ » — если скорость определяется по изменению количества исходного вещества.

Отношение количества вещества к объему системы есть не что иное, как *молярная концентрация* данного вещества ( $c$ ). Тогда при постоянном объеме системы равенство (1) принимает вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad (2)$$

Для гетерогенных систем, в которых реакция протекает на поверхности раздела фаз,

$$v = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}, \quad (3)$$

где  $S$  — площадь поверхности раздела фаз, на которой идет химическая реакция.

Скорость химической реакции, как правило, выражается в *моль/(л · с)* для гомогенных систем и в *моль/(м<sup>2</sup> · с)* для гетерогенных систем.

Так как скорость реакции изменяется со временем (по мере расходования реагентов скорость реакции обычно снижается), можно вычислить только среднюю скорость реакции в определенном временном интервале  $\Delta \tau$ .

**Активированный комплекс.** Химическая реакция происходит только при контакте, при столкновении частиц реагирующих веществ (молекул, ионов, радикалов и т. д.). Однако не всякое столкновение частиц приводит к их преобразованию и к перегруппировке атомов. Если при столкновении частицы не обладают достаточной энергией, то столкновение будет «неэффективным», упругим, подобным столкновению бильярдных шаров. Если же энергия частиц будет достаточно высока, то столкновение будет «эффективным», в результате чего возникнет **активированный комплекс**, произойдет перераспределение электронной плотности, перегруппировка атомов, и образуются новые частицы — частицы продуктов реакции.

Рассмотрим такой процесс на примере реакции (рис. 31):

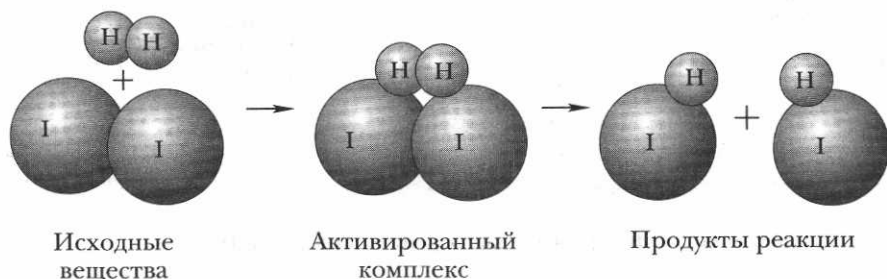
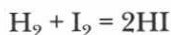


Рис. 31. Схема процесса взаимодействия частиц в ходе реакции

При столкновении молекулы водорода с молекулой иода, если они обладают достаточной энергией, сначала образуется активированный комплекс  $\text{H}_2\text{—I}_2$ . Далее происходит перераспределение электронной плотности, активированный комплекс распадается на две молекулы  $\text{HI}$ . Активированный комплекс существует очень короткое время (от  $10^{-11}$  до  $10^{-14}$  с).

**Проблема.** Почему столкновение частиц будет эффективным и приведет к осуществлению реакции только тогда, когда частицы будут обладать достаточной энергией?

Активированный комплекс будет возникать только в том случае, если в момент столкновения молекулы будут обладать достаточной энергией — *энергией активации*, за счет которой можно преодолеть отталкивание электронных оболочек и «запустить» процесс перераспределения электронной плотности.

**Энергия активации ( $E_a$ )** — средняя избыточная энергия (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы (атомы, молекулы), чтобы преодолеть энергетический барьер, разделяющий в химической реакции реагенты (исходное состояние) и продукты (конечное состояние).

Схематически соотношение суммарной теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции можно изобразить в виде энергетической диаграммы реакции. На рисунке 32 представлена такая диаграмма для экзотермической реакции. Как видим, при протекании реакции преодолевается энергетический барьер — энергия активации для образования активированного комплекса.



Рис. 32. Энергетическая диаграмма экзотермической реакции

## Влияние на скорость реакции различных факторов

### 1. Влияние природы реагирующих веществ

Даже однотипные реакции при одних и тех же условиях протекают с различной скоростью в зависимости от природы реагирующих веществ. Например, сходные реакции взаимодействия щелочных металлов с водой протекают с разной скоростью. Литий взаимодействует с водой более спокойно, а калий — бурно, с обязательным воспламенением выделяющегося водорода:



### Лабораторный опыт

**Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ.** В две пробирки поместите 2–3 кусочка цинка. В одну пробирку добавьте раствор соляной кислоты, а в другую — уксусной кислоты той же концентрации. Поясните, что вы наблюдаете. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## 2. Влияние концентрации реагирующих веществ (для гомогенных систем)

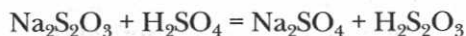
С увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, так как возрастает количество частиц реагирующих веществ в единице объема и, следовательно, возникает больше столкновений между такими частицами, в том числе и эффективных.



### Лабораторный опыт

**Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.** В одну пробирку внесите 1–2 капли 0,5 М раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 4 капли дистиллированной воды, в другую — 6 капель раствора тиосульфата натрия. Затем в каждую из пробирок по возможности одновременно добавьте по 1 капле 0,5 М раствора серной кислоты. В какой из пробирок быстрее произошли изменения и почему?

Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой выражается уравнениями:



В осадок выпадает сера, сначала появляется слабая опалесценция, а затем наблюдается постепенное помутнение.

## 3. Влияние изменения температуры

**Задание.** Предскажите, как и почему под влиянием температуры будет изменяться скорость химической реакции.

При повышении температуры скорость большинства реакций существенно увеличивается: частицы реагирующих веществ получают большую энергию, следовательно, возрастает доля частиц, у которых энергия больше или равна энергии активации. В таком случае не только возникает больше столкновений между частицами, но и существенно увеличивается доля эффективных столкновений.

Количественно влияние изменения температуры на скорость гомогенных реакций можно охарактеризовать, используя *правило Вант-Гоффа*.

**При повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза.**

Это правило можно выразить формулой:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\Delta t/10},$$

где  $v$  — скорость реакции в нагретой или охлажденной системе,  $v_0$  — скорость при исходной температуре,  $\gamma$  — температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличится скорость данной реакции при нагревании на 10 °С,  $2 \leq \gamma \leq 4$ .

Использование правила Вант-Гоффа имеет ряд ограничений. Оно выполняется при температурах, близких к стандартным условиям, а сам температурный коэффициент может изменяться в зависимости от температуры.

■ Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры также выражается уравнением Аррениуса:

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

где  $k$  — константа скорости данной реакции;  $A$  — некоторый коэффициент пропорциональности (предэкспоненциальный коэффициент), зависящий от природы реагирующих веществ;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура в К.



### Лабораторный опыт

**Зависимость скорости реакции от температуры.** Внесите в две конические пробирки по 2 капли 0,5 М раствора тиосульфата натрия и по 4 капли дистиллированной воды. Одну из пробирок опустите на несколько минут в стаканчик с холодной водой, другую — в стаканчик с горячей водой, а затем добавьте в обе пробирки по 1 капле 0,5 М раствора серной кислоты. Отметьте мгновенное образование осадка серы в нагретой пробирке и очень медленное его образование в охлажденной пробирке.

Многие реакции, осуществимые термодинамически, не могут быть осуществимы при обычных условиях без присутствия катализаторов. Влияние катализаторов на скорость реакции будет рассмотрено в § 23.

**Основные понятия.** Химическая кинетика • Скорость реакции  
• Активированный комплекс • Энергия активации

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем определяется скорость химических реакций? В каких единицах она измеряется?
- ▲ 2. Почему не все столкновения между частицами приводят к возникновению химической реакции?

- 3. Что такое энергия активации? Подумайте, от каких факторов она зависит.
- 4. Какие ограничения имеет использование правила Вант-Гоффа?
- 5. Взаимодействие какого из галогенов с серой будет происходить с большей скоростью: хлора, брома или фтора? Почему?
- 6. Средняя скорость некоторой реакции во временном интервале 10 мин равна 0,01 моль/(л · с). Какова будет концентрация одного из продуктов реакции через 10 мин после начала реакции?
- 7. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 30 °С скорость реакции возросла: а) в 27 раз; б) в 64 раза?

## § 22. Закон действующих масс

- Ⓜ Чем определяется скорость химической реакции?  
От каких факторов зависит скорость химической реакции?  
Как изменяется скорость реакции при повышении концентрации реагирующих веществ? Ответ мотивируйте.

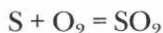
Очевидно, что с увеличением концентрации реагирующих веществ скорость реакции возрастает, потому что возрастает число частиц реагирующих веществ в единице объема и, следовательно, возникает больше столкновений между такими частицами, в том числе и эффективных.



### Демонстрационный опыт

**Горение серы на воздухе и в кислороде.** (Опыт проводится под тягой.) В ложечку для сжигания веществ положить небольшое количество серы и поджечь. Наблюдать характер пламени. Затем быстро поместить горящую серу в колбу с кислородом. Обратит внимание на характер горения. Сделать выводы.

Сравните, например, горение серы на воздухе и в чистом кислороде:



На воздухе сера сгорает достаточно медленно. Если опустить горящую серу в сосуд с кислородом, пламя становится ярким, вещество сгорает намного быстрее.

Количественно зависимость между скоростью реакции и концентрацией определяется *кинетическим законом действующих масс*.

При постоянной температуре скорость данной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



Название основного закона химической кинетики связано с работами норвежских ученых К. Гульдберга и П. Вааге, опубликованными в 1864 и 1867 гг. Этими исследователями было экспериментально доказано, что скорость реакции пропорциональна произведению «масс реагентов в реакции», т. е. «действующих масс».

Пусть идет реакция, описываемая уравнением:



где А, В, D, F — некоторые вещества в газовой фазе;  $a, b, d, f$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Тогда математическое выражение закона действующих масс (так называемое **кинетическое уравнение**) примет вид:

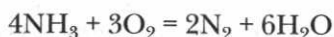
$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B),$$

где  $c(A)$  и  $c(B)$  — молярные концентрации веществ А и В;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости** данной реакции.

Следует заметить, что в таком виде закон действующих масс имеет ряд ограничений: он выполняется для простых гомогенных реакций.

В гетерогенных реакциях, происходящих на поверхности раздела фаз, концентрация твердого вещества, реагирующего с газом или с раствором, остается постоянной, поэтому в кинетическое уравнение *не включается*.

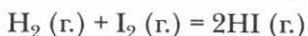
Стехиометрические коэффициенты и показатели степеней концентраций в кинетическом уравнении совпадают в редких случаях. Дело в том, что уравнение реакции отражает результат взаимодействия веществ, а само взаимодействие часто происходит многостадийно. Так, например, в реакции горения аммиака



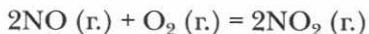
невероятно столкновение одновременно четырех молекул аммиака и трех молекул кислорода, т. е. столкновение одновременно семи молекул. Поэтому кинетическое уравнение

$$v = k \cdot c^4(\text{NH}_3) \cdot c^3(\text{O}_2)$$

не имеет смысла. Со стехиометрическими коэффициентами совпадают показатели степени в кинетическом уравнении, как правило, в тех случаях, когда реакция состоит из одного акта (элементарные, простые реакции). К таким реакциям относятся, например, реакции



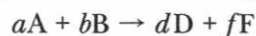
$$v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$



$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$$

Константа скорости реакции — это коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, численно равный скорости данной реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Действительно, в реакции



при  $c(A) = c(B) = 1$  моль/л

$$v = k$$

**Проблема.** От каких факторов зависит константа скорости реакции?

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, т. е. от температуры, давления и т. д., кроме концентрации реагирующих веществ.

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая служит реакционной поверхностью. Поэтому на скорость таких реакций влияет площадь реакционной поверхности. Скорость гетерогенной реакции также зависит от скорости подвода реагента в зону реакции.

**Основные понятия.** Закон действующих масс • Кинетическое уравнение • Константа скорости реакции

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое кинетическое уравнение реакции?
- ▲ 2. Что такое константа скорости реакции? От каких факторов она зависит?
- 3. Почему при составлении кинетического уравнения не учитывают твердые вещества?
- 4. Почему при сравнении скорости разных реакций сопоставляют не значение скорости той или иной реакции, а значение константы скорости?
- 5. Почему в кинетическом уравнении порядок реакции по тому или иному реагенту далеко не всегда совпадает со стехиометрическими коэффициентами?
- 6. Реакция  $A (г.) + B (г.) \rightarrow 2D + F$  осуществляется со скоростью 0,4 моль/(л · мин) при концентрациях A и B, равных 0,4 и 0,5 моль/л соответственно. Вычислите константу скорости этой реакции.
- 7. Преобразуйте приведенные ниже схемы реакций в уравнения. Напишите кинетические уравнения для этих реакций:
  - а)  $H_2 (г.) + C_2H_4 (г.) \rightarrow C_2H_6 (г.)$
  - б)  $N_2O_4 (г.) \rightarrow NO_2 (г.)$

## § 23. Катализ и катализаторы

**?** Что такое катализаторы?  
Приведите примеры каталитических реакций.

В курсе химии мы часто знакомимся с реакциями, для осуществления которых необходимо наличие особых веществ — катализаторов. Попробуем разобраться, что же такое катализ и чем он обусловлен.

Термины «катализ», «катализатор» были предложены шведским ученым Й. Берцелиусом.

**Катализаторы** — вещества, изменяющие скорость реакции, участвующие в промежуточных стадиях реакции, но при этом не расходующиеся. Они восстанавливают свой химический состав после протекания реакции.

**Катализ** — процесс изменения скорости реакции под действием катализаторов.

Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции, отрицательные катализаторы, называемые **ингибиторами**, уменьшают скорость реакции.

■ Действие ингибиторов сводится к дезактивации положительных катализаторов или к дезактивации активных частиц реагентов и промежуточных продуктов, например свободных радикалов в цепных реакциях. Термин «отрицательный катализ» в данном случае не является точным, поскольку при этом ингибитор претерпевает химические превращения.

Катализ может быть гомогенным и гетерогенным. *Гомогенный катализ* — вид катализа, при котором катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, *гетерогенный катализ* — вид катализа, при котором катализатор образует самостоятельную фазу и реакция идет на поверхности катализатора. Так, окисление оксида серы(IV) в оксид серы(VI) может происходить с участием катализатора, например NO; реакция осуществляется в газовой фазе. При окислении контактным методом в роли катализатора выступает оксид ванадия(V)  $V_2O_5$  и реакция идет на поверхности.

Гетерогенный катализ может быть усилен или ослаблен действиями *промоторов* или *каталитических ядов*.

Вещества, которые сами не являются катализаторами, но повышают активность катализатора данной реакции, называются **промоторами**. Например, добавление  $Al_2O_3$  и  $K_2O$  повышает активность железного катализатора в ходе синтеза  $NH_3$ .

**Каталитические яды** — это вещества, снижающие активность катализатора. Попадая на поверхность катализатора, они отравляют его, т. е. выводят

из строя. Например, платиновые катализаторы отравляются соединениями S, Se, Te.

**Проблема.** Почему же протекание реакции с участием катализатора в несколько стадий оказывается более выгодным? Ваши аргументы.

■ Катализаторы снижают энергию активации той или иной реакции за счет изменения пути ее протекания и снижения активационных барьеров. Катализаторы участвуют в промежуточных стадиях процесса, причем энергия активации каждой из этих стадий меньше энергии активации процесса без участия катализатора. Таким образом, уже гораздо больше частиц реагирующих веществ обладает энергией, достаточной для химического взаимодействия, и реакция протекает быстрее. Рассмотрим энергетическую диаграмму некоторой реакции (рис. 32):

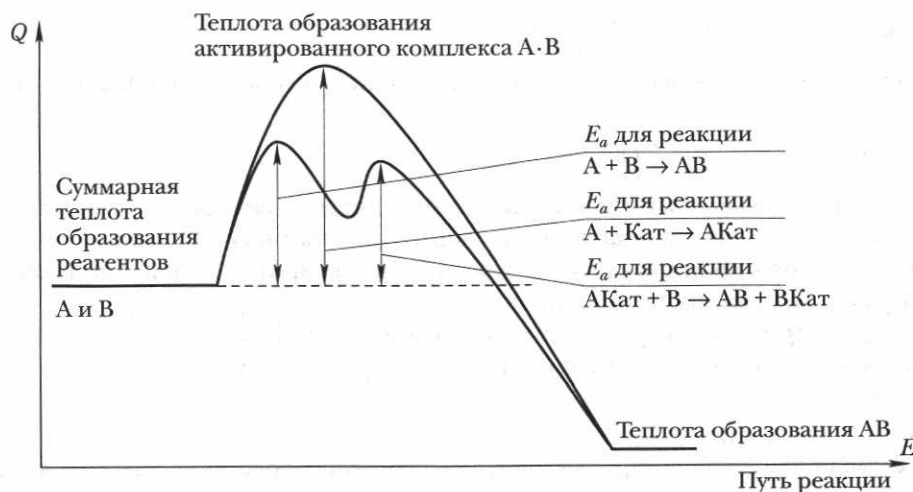
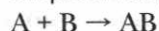
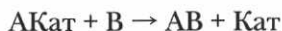
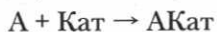


Рис. 32. Энергетическая диаграмма реакции, протекающей с участием катализатора

С участием катализатора эта реакция будет протекать по стадиям:



С учетом образования промежуточного комплекса схемы этих реакций будут выглядеть так:

а) без катализатора:



б) с участием катализатора:



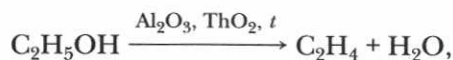
$A \cdot \text{Кат} \rightarrow \text{АКат}$  (активированный комплекс преобразовался в соединение А с катализатором)

$\text{АКат} + B \rightarrow \text{АКат} \cdot B$  (активированный комплекс)

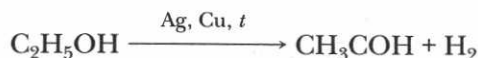
$\text{АКат} \cdot B \rightarrow AB + \text{Кат}$

Влияние катализатора на снижение энергии активации можно проиллюстрировать на следующем примере. Для реакции распада иодоводорода  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ : без катализатора  $E_a = 168$  кДж/моль, при катализаторе Au — 105 кДж/моль, при катализаторе Pt — 59 кДж/моль.

Важной особенностью многих катализаторов является *селективность* (избирательность). Под влиянием катализаторов реакции могут протекать избирательно, т. е. с увеличением выхода определенных продуктов. Например, этанол в присутствии оксидов алюминия и тория разлагается на этилен и воду:



а в присутствии никеля, железа, серебра или меди — на ацетальдегид и водород:



Особую роль играют катализаторы в биологических системах — *ферменты*.

**Ферменты** — вещества, катализирующие биохимические реакции в организмах. Ферменты являются полимерами (белками) или комплексами полимеров с низкомолекулярными соединениями.

Механизм действия ферментов имеет свою специфику, например включает образование комплекса «активный центр фермента — реагент» по типу «замок — ключ».

■ В своей трехмерной структуре фермент содержит полость, в которую входит субстрат (так называется молекула, на которую действует фермент). В этой полости, называемой активным центром, находятся боковые цепи аминокислот, за счет которых и проводится катализ. Например, фермент рибонуклеаза катализирует гидролиз эфира фосфорной кислоты и рибозы в РНК. Для такого гидролиза требуются соединения, содержащие кислотные или основные группы, например аминокислоты лизина и связи N—H гистидина.

Многие ферменты значительно активнее неферментативных катализаторов. Например, фермент каталаза снижает энергию активации разложения пероксида водорода в 10 раз, и скорость реакции увеличивается более чем на 10 порядков.

**Основные понятия.** Катализ • Катализаторы • Ингибиторы • Промоторы • Каталитические яды • Ферменты

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры каталитических реакций, имеющих важное значение в промышленности.
- ▲ 2. Что такое ферменты? Каковы их особенности? Приведите примеры ферментов.
- 3. Приведите пример, когда наличие катализатора приводит к изменению пути осуществления реакции, и дайте объяснения.
- 4. Почему при производстве серной кислоты печной газ, получаемый после обжига серного колчедана, надо тщательно очищать от примесей, особенно от соединений мышьяка?
- 5. Приведите пример, когда смена катализатора приведет к изменению пути осуществления реакции.

## § 24. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье

- ? Повторите § 5 учебника химии для 9 класса.  
Приведите примеры обратимых реакций. Как изменяются скорости прямой и обратной реакций в ходе таких процессов?  
Что называется химическим равновесием?  
Какие факторы влияют на смещение равновесия?

Предположим, что происходит некоторая обратимая реакция. В первый момент, когда только началось взаимодействие исходных веществ, скорость прямой реакции будет максимальной, так как концентрация исходных веществ будет максимальной, а скорость обратной реакции будет равна нулю. По мере появления продуктов прямой реакции начинается и обратная реакция. Ее скорость увеличивается, так как увеличивается концентрация продуктов реакции. Скорость же прямой реакции по мере снижения концентрации исходных веществ будет уменьшаться. До каких пор скорость прямой реакции будет уменьшаться, а скорость обратной реакции — увеличиваться? До того момента, когда скорости прямой и обратной реакций станут равны. Наступает *химическое равновесие*.

Наглядно это можно увидеть на графике (рис. 33). Пусть идет обратимая реакция  $A + B \rightleftharpoons D + F$ . На графике показано изменение скорости прямого и обратного процессов. С момента  $\tau_1$  наступило химическое равновесие, скорости прямой и обратной реакций стали равными:  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ . В результате концентрации реагирующих веществ не изменяются.

**Химическое равновесие** — это состояние реакционной системы, при котором в ходе обратимой реакции с течением времени не происходит изменения количеств реагирующих веществ в реакционной смеси.

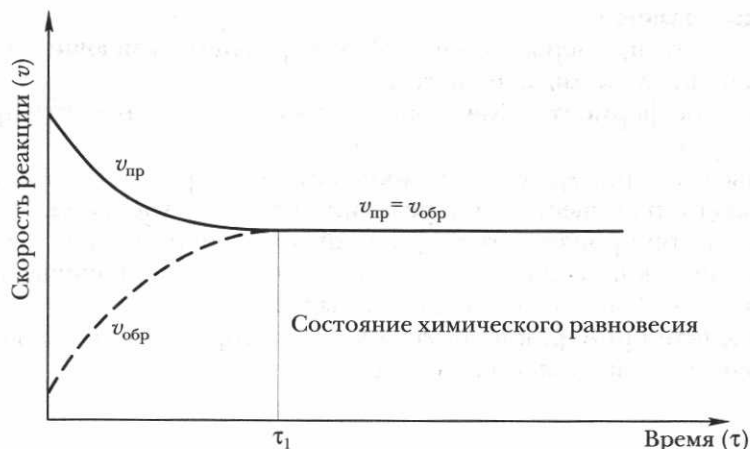


Рис. 33. Изменение скоростей прямой и обратной реакций

**Равновесные концентрации** веществ — концентрации в момент равновесия. Обозначаются формулой вещества, заключенной в квадратные скобки. Например,  $[N_2] = 2$  моль/л. Это значит, что в некоторой реакции концентрация азота в момент равновесия была равна 2 моль/л.

Химическое равновесие называют *динамическим*. Этим подчеркивается, что в состоянии равновесия протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменения в системе не заметны.

Количественной характеристикой равновесия служит *константа химического равновесия*.

Рассмотрим некоторую обратимую реакцию:



Пусть A, B, D, F — вещества в жидком или газообразном состоянии;  $a, b, d, f$  — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \quad (1)$$

Запишем кинетические уравнения для прямой и обратной реакций в состоянии равновесия, допуская, что и прямая, и обратная реакции — простые (элементарные):

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b \quad (2)$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [D]^d [F]^f \quad (3)$$

Выразим скорости реакций в уравнении (1) произведениями константы скорости и концентраций веществ из уравнений (2) и (3):

$$k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b = k_{\text{обр}} [D]^d [F]^f \quad (4)$$



Отношение констант скорости прямой и обратной реакций и есть величина постоянная, называемая **константой химического равновесия** ( $K$ ):

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} \quad (5)$$

Выразим константу равновесия через отношение равновесных концентраций из уравнения (4). Для этого поделим обе части уравнения на выражение  $k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b$ :

$$\frac{k_{\text{пр}} [A]^a [B]^b}{k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b} = \frac{k_{\text{пр}} [D]^d [F]^f}{k_{\text{обр}} [A]^a [B]^b} \quad (6)$$

В результате сокращения получим:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b} = K \quad (7)$$

Таким образом, константа равновесия равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам) к произведению равновесных концентраций реагентов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам). Причем установлено, что это справедливо не только для простых, но и для сложных реакций.

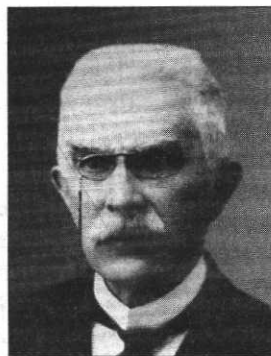
Константа равновесия есть величина постоянная для каждой обратимой реакции, но зависящая от температуры.

**?** Какую информацию о реакции можно получить, зная значение константы равновесия?

Константа равновесия характеризует соотношение между концентрациями веществ в равновесной системе. Если  $K \gg 1$ , то это значит, что выше концентрация продуктов прямой реакции, следовательно, равновесие наступило, когда прямая реакция прошла в значительной мере. Наоборот, если  $K \ll 1$ , то это означает, что обратная реакция «быстро догнала» прямую и выход продуктов прямой реакции невелик.

**Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.** При изменении условий происходит смещение химического равновесия. Изменяются концентрации реагирующих веществ, равновесие нарушается. Через некоторое время оно восстанавливается вновь, но уже при другом соотношении концентраций веществ.

Если в результате этих изменений повышаются равновесные концентрации продуктов прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось вправо.



Анри Ле Шателье  
(1850–1936)

Если повышаются равновесные концентрации исходных веществ прямой реакции, то говорят, что равновесие сместилось влево.

В 1884 г. французский химик и инженер А. Ле Шателье установил принцип, определяющий влияние различных факторов на равновесие системы. Этот принцип назван *принципом Ле Шателье*.

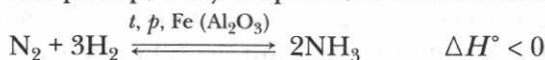
**Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабит воздействие.**

Рассмотрим влияние некоторых факторов на смещение равновесия.

### 1. Изменение температуры

При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении системы — в сторону экзотермической.

Например, в случае реакции синтеза аммиака



при нагревании происходит смещение равновесия влево, в сторону разложения аммиака.

**Проблема.** Почему же при промышленном получении аммиака температуру не снижают до низких значений? Ведь в этом случае выход аммиака будет выше.

При охлаждении системы снижаются скорости и прямой, и обратной реакций. Следовательно, надо подбирать оптимальные условия проведения реакции, такие, чтобы и скорость реакции, и выход продукта были достаточно высокими.

В случае реакции синтеза оксида азота (II) нагревание приведет к смещению равновесия вправо, в сторону эндотермической реакции:



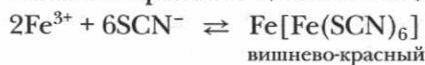
### 2. Изменение концентраций реагирующих веществ

При увеличении концентрации какого-либо из реагирующих веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.



#### Лабораторный опыт

**Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагентов.** В две пробирки налейте по 1 мл раствора хлорида железа(III) и добавьте по несколько капель раствора тиоцианата калия. Наблюдайте образование комплексного соединения железа вишнево-красного цвета. Реакцию можно выразить уравнением:



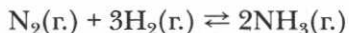
В одну из пробирок добавьте еще 5–6 капель раствора тиоцианата калия. Сравните окраску растворов в 1 и во 2 пробирке. Почему окраска второго раствора стала более интенсивной?

### 3. Изменение давления

Рассмотрим смещение равновесия вследствие изменения давления (путем уменьшения или увеличения объема системы). Когда в реакции участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении объема системы.

**При увеличении давления путем сжатия системы равновесие сдвигается в сторону уменьшения числа молекул газов, т. е. в сторону понижения давления. При уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т. е. в сторону увеличения давления.**

Так, например, в реакции синтеза аммиака



сокращается объем газообразных веществ (теоретически 4 моль реагентов образуют 2 моль продуктов), следовательно, при повышении давления равновесие смещается в сторону образования аммиака.

В том случае, когда реакция протекает без изменения числа молекул газов, равновесие не нарушается при сжатии или при расширении системы.

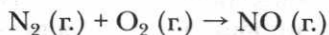
### 4. Применение катализатора

Этот фактор не влияет на смещение равновесия, так как катализатор изменяет скорость как прямой, так и обратной реакции.

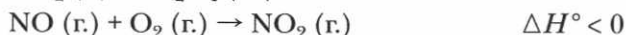
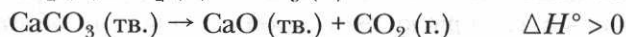
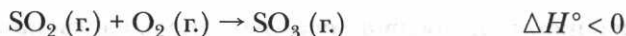
**Основные понятия.** Химическое равновесие • Равновесные концентрации • Константа химического равновесия • Принцип Ле Шателье

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что называется состоянием химического равновесия?
- 2. Как изменяется химическое равновесие при изменении внешних условий?
- 3. Что характеризует константа равновесия? Какой вывод можно сделать, если для некоторой реакции  $K$  намного меньше 1?
- 4. Почему катализатор не влияет на смещение химического равновесия?
- 5. Ниже приведены схемы некоторых реакций. Преобразуйте данные схемы в уравнения обратимых реакций и определите, в какую сторону сместится равновесие: а) при повышении температуры; б) при повышении давления.



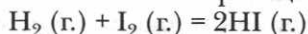
$$\Delta H^\circ > 0$$



- 6. Подберите факторы, с помощью которых можно добиться увеличения выхода водорода в реакции:

$\text{CO} (\text{г.}) + \text{H}_2 (\text{г.}) = \text{CH}_4 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$  ( $\Delta H^\circ > 0$ , катализатор — Ni) (преобразуйте данную схему в уравнение обратимой реакции, расставив коэффициенты).

- 7. Равновесие в реакции синтеза иодоводорода



установилось при следующих концентрациях веществ: водорода — 0,8 моль/л, иода — 1 моль/л, иодоводорода — 1,8 моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода и рассчитайте константу равновесия.

- 8. В закрытом сосуде происходит реакция синтеза аммиака из азота и водорода. Как изменится скорость прямой и обратной реакций, если сократить объем сосуда в три раза? Что можно сказать о смещении равновесия в этом случае?

## Практическая работа № 3

### Влияние условий на скорость реакции

**Цель работы:** изучить влияние условий на скорость реакции.

#### Ход работы

**Опыт 1.** Поместите в одну пробирку кусок железной проволоки длиной около 1 см, в другую — немного железных опилок. Добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора хлорида меди (II). Что наблюдаете?

**Опыт 2.** В две пробирки поместите по одной грануле цинка. В одну прилейте 1 мл соляной кислоты (1 : 3), в другую — 1 мл соляной кислоты (1 : 10). Где более интенсивно проходит реакция? Почему?

**Опыт 3.** В пробирку налейте 2 мл раствора пероксида водорода и внесите тлеющую лучинку, не прикасаясь к жидкости. Что наблюдаете? Теперь в эту же пробирку поместите на кончике шпателя оксид марганца (IV) и внесите тлеющую лучинку. Что наблюдаете? Сделайте вывод.

**Опыт 4.** Внесите в цилиндрическую пробирку 5 капель 0,001 М раствора иодида калия, 2 капли 0,001 М раствора серной кислоты, 2 капли свежеприготовленного 1%-го раствора крахмального клейстера и 10 капель воды. В другую цилиндрическую пробирку внесите по 10 капель растворов иодида калия и серной кислоты (той же концентрации) и 2 капли раствора крахмального клейстера. Содержимое обеих пробирок хорошо перемешайте. Затем по возможности одновременно внесите в обе пробирки по 3 капли раствора пе-

роксида водорода, приготовленного разбавлением пергидроля (1:10). Что наблюдаете? Какой фактор влияет на скорость данной реакции?

**Опыт 5.** В две конические пробирки опустите по одной грануле цинка и добавьте 10–15 капель серной кислоты в каждую. Одну из пробирок опустите в водяную баню с горячей водой. По интенсивности выделения пузырьков водорода в обеих пробирках сделайте заключение о влиянии на скорость реакции нагревания.

**Опыт 6.** Внесите в две цилиндрические пробирки по 1 мл соляной кислоты (1:3) и опустите в одну из них гранулу цинка, в другую — гранулу олова. Что наблюдаете? Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

**Опыт 7.** Опустите по одной грануле цинка в пробирки, содержащие равные объемы разбавленных кислот одинаковой концентрации: в одной — соляной, в другой — серной и в третьей — уксусной. Наблюдайте происходящие явления. Сделайте вывод.

Составьте отчет о работе в виде таблицы, в которой укажите ваши действия, наблюдения и приведите уравнения реакций. Сделайте вывод о влиянии различных факторов на скорость химических реакций.

## Простые и сложные реакции

(Дополнительный материал к главе 6)

Каждая химическая реакция протекает по определенному механизму. Механизм реакции описывает ее путь, т. е. последовательность элементарных актов взаимодействия реагентов, через которые она осуществляется.

**Механизм реакции** — это последовательность элементарных стадий процесса, в результате которого исходные вещества превращаются в продукты реакции.

По механизму реакции подразделяются на **простые и сложные**.

**Простые (элементарные) реакции** — это реакции, осуществляющиеся в одну стадию.

Для таких реакций химическое уравнение полностью отражает, какие частицы и в каких соотношениях непосредственно участвуют в элементарном акте реакции.

Например:

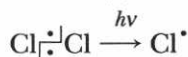


Большинство химических и все биохимические реакции являются сложными.

**Сложные реакции** — это реакции, осуществляющиеся в несколько стадий, каждая из которых является простой реакцией. Например, реакция



является сложной. Установлено, что она осуществляется в несколько стадий. Стадия, где впервые образуются радикалы, есть **начало данного процесса** — инициирование цепи. Свет иницирует гомолитическое расщепление молекулы хлора:

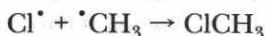
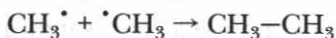


Причина такой избирательности — различная энергия связей C—H и Cl—Cl, значения которой соответственно равны 435 и 242 кДж/моль. Поэтому молекулы хлора легче образуют свободные радикалы.

**Вторая стадия** — рост (развитие) цепи. Радикалы хлора, обладая избытком энергии, атакуют нейтральные молекулы метана с образованием новых метильных радикалов ( $\text{CH}_3^\bullet$ ), которые далее атакуют не распавшиеся на первом этапе молекулы хлора с образованием первого продукта замещения хлорметана и новых радикалов хлора.



**Третья стадия** — обрыв цепи, т. е. исчезновение свободных радикалов из реакционной смеси и прекращение таким образом реакции. Это возможно при столкновении радикалов со стенками сосуда, а также при соединении двух радикалов (димеризация радикалов) по типу:



Можно «оборвать цепь» с помощью введения специальных веществ — ингибиторов, например в данном случае — NO, гидрохинона и т. д.

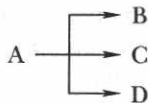
Рассмотренная нами реакция является примером **свободно-радикального замещения**. Такой тип реакций обозначается  $S_R$  (от англ. *substitution* — «замещение», R — «радикальное»).

Для сложных реакций общее химическое уравнение отражает только количественную характеристику процесса в целом и не учитывает, какие частицы и в каких соотношениях участвуют в отдельных стадиях процесса. Стадии сложных реакций могут происходить:

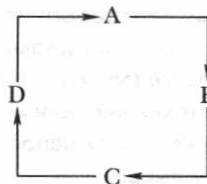
а) последовательно  
друг за другом



в) циклически



б) параллельно



В соответствии с этим сложные реакции подразделяются на **последовательные, параллельные, последовательно-параллельные** и **циклические**. Большинство биохимических реакций являются последовательно-параллельными или циклическими многостадийными процессами.

В сложных реакциях скорости отдельных стадий могут резко отличаться друг от друга. В этих случаях скорость сложной реакции в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии, так называемой **лимитирующей стадии**. Поэтому при изучении механизма реакции по кинетическим данным определяют прежде всего кинетические характеристики ее лимитирующей стадии.

## Выводы

**1.** Скорость и механизмы реакций изучает химическая кинетика. Скорость реакции определяется изменением количества вещества за единицу времени в единице объема (для гомогенных систем) или на единице поверхности (для гетерогенных систем). На скорость реакции влияют: природа реагирующих веществ, их концентрация в системе, площадь поверхности, на которой происходит реакция (для гетерогенных систем), температура, наличие катализаторов.

**2.** Химическое преобразование веществ происходит только в результате эффективного столкновения частиц реагирующих веществ. В результате такого столкновения происходит образование активированного комплекса, который в свою очередь преобразуется в продукты реакции. Энергия, необходимая для перехода веществ в состояние активированного комплекса, — энергия активации.

**3.** Для приблизительной оценки зависимости скорости реакции от температуры можно использовать правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^{\circ}\text{C}$  скорость реакции увеличивается в среднем в 2–4 раза.

**4.** При постоянной температуре скорость наиболее простых по кинетике гомогенных реакций пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции (закон действующих масс).

**5.** В ходе обратимых реакций устанавливается химическое равновесие — состояние реакционной системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны, а концентрации реагирующих веществ в системе остаются неизменными. Концентрации веществ в момент равновесия называются равновесными.

**6.** Количественно состояние равновесия оценивается с помощью константы равновесия. Она равна отношению произведений равновесных концентраций продуктов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам) к произведению равновесных концентраций реагентов прямой реакции (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам). Эта величина — постоянная для каждой обратимой реакции, но зависит от температуры и природы реагентов.

**7.** Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабит воздействие (принцип Ле Шателье).



## § 25. Теория электролитической диссоциации

**?** Какие вещества относятся к электролитам, а какие к неэлектролитам? Приведите примеры.

В чем причина электропроводности электролитов в водных растворах?

Вспомните основные положения теории электролитической диссоциации.

Каков механизм электролитической диссоциации для веществ с ионным и ковалентным полярным типом химической связи?

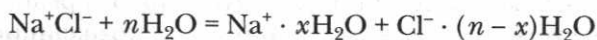
Важнейшее место среди водных растворов различных веществ занимают растворы электролитов.

**Электролиты** — это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

К электролитам относятся соли, кислоты, основания. В этих веществах имеются ионные или ковалентные полярные связи. Но даже ионные соединения не проводят электрический ток в твердом состоянии, т. к. ионы в этом случае не свободны, а жестко фиксированы в узлах кристаллической решетки. При плавлении или растворении этих веществ в воде ионы приобретают подвижность вследствие разрушения кристаллической решетки. Соединения с ковалентным полярным типом связи электропроводны лишь в растворах при наличии полярных растворителей.

Распад электролита на ионы под действием молекул полярного растворителя (например, воды) называется **электролитической диссоциацией**.

Диссоциация электролитов с ионным и с ковалентным полярным типами связей имеет свои особенности. Например, процесс электролитической диссоциации хлорида натрия можно выразить следующим уравнением:



кристаллы

гидратированные ионы

В водном растворе кристалл хлорида натрия со всех сторон окружают беспорядочно движущиеся диполи воды. Водородные связи между молекулами воды разрушаются, диполи воды ориентируются относительно ионов на поверхности кристалла: отрицательным полюсом диполя — к катионам  $\text{Na}^+$ , положительным полюсом диполя — к анионам  $\text{Cl}^-$ . В результате ион-дипольного взаимодействия выделяется энергия, способствующая разрушению ионных связей в кристалле и переходу иона из кристалла в раствор. Процесс соединения ионов соли с молекулами воды — **гидратация ионов** — является основной

причиной диссоциации электролита. Притянувшиеся к ионам растворимой соли молекулы воды во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу. Происходит разъединение *гидратированных ионов* (рис. 34).

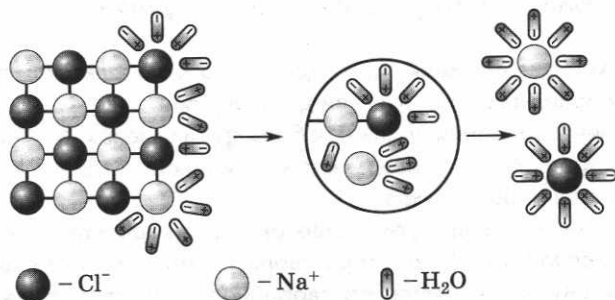


Рис. 34. Схема диссоциации хлорида натрия NaCl

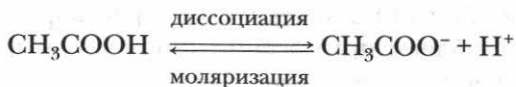
Гидратированные ионы с противоположными знаками могут взаимодействовать друг с другом. Но, так как ионы движутся в растворе вместе с образовавшимися вокруг них гидратными оболочками, сила их взаимодействия ослабляется и они становятся способны к самостоятельному существованию. Сила взаимодействия гидратированных ионов зависит от диэлектрической проницаемости растворителя.

■ Диэлектрическая проницаемость вещества  $\epsilon$  показывает, во сколько раз силы взаимодействия между заряженными частицами в данной среде будут слабее, чем в вакууме. У воды диэлектрическая проницаемость достаточно высока ( $\epsilon = 81$  при  $t^\circ = 20^\circ \text{C}$ ), т. е. в воде силы притяжения между разноименно заряженными ионами будут в 81 раз слабее, чем в вакууме. Для сравнения диэлектрическая проницаемость воздуха примерно равна 1, этилового спирта — 26, глицерина — 43, бензола — 2,3.

Диссоциация ионных соединений в водных растворах является *необратимым процессом*, т. е. соединения с ионным типом связи практически полностью диссоциируют на ионы. Поэтому в уравнениях диссоциации таких электролитов ставится знак равенства или стрелка ( $\rightarrow$ ).

При растворении в воде полярных молекул, например HCl, вокруг каждой молекулы располагаются диполи воды и возникают междипольные связи. В результате такого междипольного взаимодействия связь в молекуле HCl становится более полярной, а затем превращается в ионную. Происходит *процесс ионизации* молекул и превращение их в ионы. Взаимодействуя с водой, они превращаются в гидратированные ионы и переходят в раствор.

Диссоциация электролитов с ковалентной полярной связью может быть *обратимой* или *необратимой*. Обратный по отношению к диссоциации электролитов — процесс моляризации:



Распад электролита на ионы в водных растворах доказал шведский химик С. Аррениус, предложивший *теорию электролитической диссоциации*.

■ Сванте Аррениус, шведский физикохимик, удостоен в 1903 г. Нобелевской премии по химии за создание теории электролитической диссоциации.

Большое значение для создания этой теории имели и работы других ученых: М. Фарадея (именно он ввел термины «электролит», «ион», «катион», «анион» и т. д.), Р. Клаузиуса, Ф. Кольрауша, Ф. Рауля и Я. Вант-Гоффа.

Ф. Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора и повышение температуры его кипения (по сравнению с чистым растворителем) зависят от содержа-

ния в нем количества растворенного вещества. На этом факте были основаны методы определения молекулярной массы веществ. В растворах электролитов закономерности, установленные Раулем, не соблюдались. На основе экспериментальных данных можно было предположить, что концентрация вещества в этих растворах больше, чем была в действительности.

В 1882–1883 гг. Аррениус провел исследования электропроводности разбавленных растворов электролитов. Это исследование было частью его диссертации, которую он защитил в 1884 г., но которую, к сожалению, далеко не все его коллеги оценили по достоинству. Осуществив в 1884–1886 гг. цикл работ по изучению зависимости между химическими свойствами растворов электролитов и их проводимостью, он предложил в 1887 г. **всесторонне обоснованную теорию электролитической диссоциации**. Эта теория имела большое влияние на развитие теоретической химии начала XX в.

Теория Аррениуса, несмотря на ее огромное значение, имела немало минусов. Она не отвечала на самые главные вопросы: откуда берется энергия, необходимая для разрыва молекул или кристаллов электролита? Почему при растворении в воде серной кислоты, щелочей и многих других веществ электролитов выделяется теплота? Такие вопросы оставались без ответов. Электронная теория строения веществ еще не сформировалась, а растворитель — воду — С. Аррениус рассматривал как инертную среду, не вступающую во взаимодействие с ионами. Главный недостаток теории С. Аррениуса заключался в том, что он не учитывал природы веществ и всей сложности явлений, протекающих в растворах, рассматривал ионы как свободные, независимые от молекул растворителя, частицы.



Сванте Аррениус  
(1859–1927)



Иван Алексеевич  
Каблуков  
(1857–1942)

Преодолеть такие недостатки теории С. Аррениуса помогли работы в области растворов Д.И. Менделеева и И.А. Каблукова. Д.И. Менделеев противопоставил теории Аррениуса свою химическую или гидратную теорию растворов. В ее основе лежало представление о химическом взаимодействии растворенного вещества с молекулами растворителя. Возникло противоречие в понимании механизма диссоциации, который по-разному трактовали Аррениус и Менделеев. В преодолении кажущегося противоречия обеих теорий большая заслуга принадлежит русскому ученому И.А. Каблукову, который занимался изучением электропроводности растворов. Он впервые высказал предположение о гидратации ионов. Дальнейшее развитие этой плодотворной идеи привело затем к интеграции теорий С. Аррениуса и Д.И. Менделеева, к созданию современной теории водных растворов электролитов.

Большой вклад в развитие этой теории внесли П. Дебай и Э. Хюккель, которые учли электростатическое взаимодействие ионов в растворе и преодолели трудности, с которыми сталкивалась теория Аррениуса при объяснении свойств сильных электролитов.

Вспомним **основные положения современной теории электролитической диссоциации:**

1. Электролиты — сложные вещества (соли, основания, кислоты), водные растворы которых проводят электрический ток.

2. Электролиты в водных растворах самопроизвольно диссоциируют на положительно заряженные ионы (**катионы**) и отрицательно заряженные ионы (**анионы**).

3. Наиболее легко диссоциируют вещества с ионной связью, процесс же диссоциации веществ с полярной ковалентной связью происходит сложнее, через гидратацию и последующую ионизацию их молекул, через изменения вида химической связи.

4. Причиной диссоциации электролитов в водных растворах является их взаимодействие с молекулами полярного растворителя — воды и образование гидратированных ионов.

5. Раствор электролитов в целом электронейтрален, т. к. сумма зарядов положительных ионов равна сумме зарядов отрицательных ионов.

6. Электролиты подразделяются на сильные и слабые. Сильные электролиты диссоциируют на ионы практически необратимо. Электролитическая диссоциация слабых электролитов обратима: наряду с процессом распада электролита на ионы (ионизации) происходит обратный процесс — моляризация.

7. Под действием электрического тока ионы в растворе приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду и называются катионами, а отрицательно заряженные ионы направляются к аноду и называются анионами.

Уточним определения оснований, кислот и солей в свете теории электролитической диссоциации (табл. 14).

Среди электролитов очень важное место в познавательном и практическом плане занимают **кислоты и основания**.

**Таблица 14. Основные свойства электролитов в водных растворах**

Основания	Кислоты	Соли
Электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуется только один вид анионов — гидроксид-анионы $\text{OH}^-$	Электролиты, при диссоциации которых в водных растворах образуется только один вид катионов — катионы водорода $\text{H}^+$ (катионы гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+$ )	Электролиты, диссоциирующие в водном растворе на катионы металлов и анионы кислотного остатка
$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{OH}^-$ $\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{NaHCO}_3 = \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{CaOHCl} = \text{CaOH}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$

Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII в. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось. Существует несколько теорий кислот и оснований. Обычно мы пользовались определениями кислот и оснований с позиции теории электролитической диссоциации (табл. 14).

**Проблема.** Почему кроме теории электролитической диссоциации для рассмотрения кислотно-основных взаимодействий понадобились другие теории?

Помимо водных, существует множество разных неводных растворов, описать и объяснить свойства которых теория электролитической диссоциации не могла, так как она применима только для изучения водных растворов. Стали появляться другие теории, несколько иначе рассматривающие кислоты и основания. Одной из распространенных теорий стала *протолитическая теория кислот и оснований*.

### ■ Протолитическая теория Брёнстеда — Лоури

Датский физикохимик Й. Брёнстед и английский химик Т. Лоури практически одновременно (1928–1929 гг.) предложили протолитическую теорию кислот и оснований. Согласно этой теории **кислоты при диссоциации отщепляют протоны, а основания их присоединяют**, следовательно, **кислота и основание сопряжены друг с другом в общее кислотно-основное взаимодействие**. Кислотно-основное взаимодействие является протолитическим процессом, т. е. процессом передачи протона от кислоты к основанию. В этом процессе участвуют две сопряженные пары кислот и оснований:

Кислота 1 + Основание 2  $\rightleftharpoons$  Основание 1 + Кислота 2



**Кислота** — донор катионов водорода:  $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ .

Кислоты могут быть:

а) молекулярными:  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ;

б) катионными:  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$ ;

в) анионными:  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ .

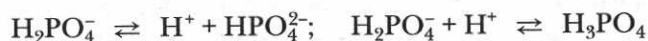
**Основание** — акцептор катионов водорода. Основания подразделяются:

а) на молекулярные:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ ;

б) анионные:  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ;

в) катионные:  $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Амфотерные вещества** (амфолиты) — это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:

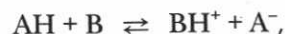


и нейтральными:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ .

Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:

кислота  $\rightleftharpoons$  основание + протон

Кисотно-основной процесс сопряженных кислот и оснований может быть выражен общей схемой:

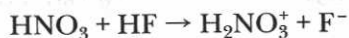


где  $\text{AH}$ ,  $\text{BH}^+$  — кислоты;  $\text{B}$ ,  $\text{A}^-$  — основания.

Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует гидратированный катион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Понятия кислоты в протолитической и электролитической теориях совпадают, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов  $\text{OH}^-$ , например  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , но являются акцепторами протонов.

По сравнению с идеей Аррениуса протолитическая теория обладает большей универсальностью в описании кислотно-основного поведения веществ. Эта универсальность заключается в следующем. Протолитическая теория рассматривает присущие веществам кислотные и основные свойства вне зависимости от их агрегатного состояния и применяемого растворителя. Взаимодействие может происходить в газовой, жидкой и твердой фазах между индивидуальными веществами и в растворах любого растворителя. В соответствии с определениями протолитической теории вещества классифицируются как кислоты и основания *только тогда, когда они проявляют указанные функции по отношению к партнеру в реакции протолитиза*. Вещество  $\text{HNO}_3$  в водном растворе — это кислота, но не из-за того, что оно относится к типу кислотных гидроксидов, а потому, что при протолитизе является донором протонов по отношению к воде. В другом растворителе, например фтороводороде, это вещество будет уже основанием:





В уравнения протолитических реакций в растворах всегда входит формула **протонного растворителя**, который непосредственно участвует в таких реакциях. Более того, именно кислотно-основные свойства растворителя являются эталоном сравнения кислотности и основности растворенных веществ.

В рамки протолитической теории укладываются все те **протолиты**, которые можно растворить в данном растворителе, независимо от их природы и заряда их частиц (это могут быть молекулы ковалентных веществ или частицы, образующие ионные кристаллы). Их взаимодействие с растворителем изображается уравнениями единого вида и называется одинаково — **протолитической реакцией**.

Протолитическая теория значительно **расширяет набор кислот и оснований** в любом растворителе. В частности, в воде набор кислот и оснований не ограничивается нейтральными частицами (это хотя и распространенный, но все-таки лишь частный случай).

С количественной точки зрения все обратимые протолитические реакции в растворах характеризуются одной физической величиной — **константой кислотности  $K_a$** , отражающей относительную кислотность (и основность) всех протолитов в данном растворителе.

Итак, протолитическая теория кислот и оснований дала уникальную возможность описания кислотно-основных равновесий во всех протонных растворителях. В этом отношении протонная теория Брёнстеда — Лоури находится на том же уровне обобщения описаний химического взаимодействия, что и электронная теория окислительно-восстановительных реакций.

**Основные понятия.** Электролитическая диссоциация • Электролиты • Анионы и катионы • Кислоты и основания как электролиты • Теория электролитической диссоциации

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KHCO}_3$ ;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .
- 2. Составьте уравнения диссоциации следующих электролитов:  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ;  $\text{Na}_2\text{S}$ ;  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Какие из них образуют гидроксид-ионы?
- 3. Какое значение и смысл имеют краткие ионные уравнения реакций электролитов, протекающих в водных растворах? Приведите примеры и дайте объяснения.
- 4. Перечислите основные положения теории электролитической диссоциации и подтвердите их примерами.
- 5. В чем смысл и значение теории протолитического равновесия? Найдите генетическую связь этой теории с теорией электролитической диссоциации.
- 6. Сопоставьте процесс кислотно-основного взаимодействия с окислительно-восстановительным процессом. В чем их сходство и различие?



## § 26. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации

- ?** Что называется степенью диссоциации? От каких факторов она зависит? Как классифицируют электролиты по величине степени диссоциации? Какие из указанных электролитов являются сильными, а какие — слабыми:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ?

В 9 классе вы получили первые представления о сильных и слабых электролитах и знаете, что способность веществ к диссоциации характеризуется значением *степени диссоциации*. Это одно из важнейших понятий теории электролитической диссоциации. Вспомним суть и определение этого понятия.

**Степень диссоциации ( $\alpha$ )** — это отношение количества вещества электролита, распавшегося на ионы ( $n_{\text{расп}}$ ), к количеству вещества электролита, поступившего в раствор ( $n_{\text{общ}}$ ).

$$\alpha = \frac{n_{\text{расп}}}{n_{\text{общ}}}$$

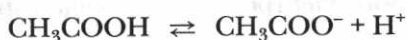
Из этой формулы очевидно, что  $\alpha$  может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). Часто эту величину выражают в процентах. Степень диссоциации электролита может быть определена только экспериментальным путем, например по понижению температуры замерзания раствора (по сравнению с чистым растворителем), по электропроводности раствора.

В зависимости от степени диссоциации (в 0,1М растворах) различают **электролиты сильные** ( $\alpha \approx 1$ ) и **слабые** ( $\alpha \ll 1$ ).

Условно электролиты со степенью диссоциации (в 0,1М растворах при  $t^\circ = 20^\circ\text{C}$ ) больше 30 % называют **сильными**, со степенью диссоциации от 3 до 30 % — **средней силы**, менее 3 % — **слабыми** (табл. 15).

**Степень диссоциации как сильных, так и слабых электролитов зависит:**

- от концентрации раствора (степень диссоциации тем выше, чем более разбавлен раствор);
- природы растворителя (более полярный растворитель способствует усилению диссоциации, т. к. сила электростатического взаимодействия заряженных частиц обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя);
- температуры раствора (с увеличением температуры степень диссоциации усиливается);
- влияния одноименного иона (по принципу Ле Шателье). Например: равновесие диссоциации уксусной кислоты:



в присутствии ацетат-ионов, количество которых увеличивается в растворе при добавлении соли ацетата натрия, смещается в сторону образования недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

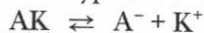
**Таблица 15. Сильные и слабые электролиты**

Сильные электролиты	Слабые электролиты
Степень диссоциации близка к 100 % (> 90 %). Процесс диссоциации необратим	Степень диссоциации меньше 100 %. Процесс диссоциации обратим
Соли	
Большинство солей. Практически все соли с однозарядными катионами	Соли многоосновных органических кислот (например, цитрат кальция). Некоторые галогениды ( $\text{CdCl}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{BiCl}_3$ )
Кислоты	
$\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HClO}_3$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{HMnO}_4$	Многие неорганические кислоты, например $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCN}$ , $\text{HClO}$ ; органические кислоты
Основания	
Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов	Остальные основания
Амфотерные гидроксиды	
Нет	Все амфолиты (аминокислоты, вода и др.)
Комплексные соединения	
Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу	Комплексные соединения, не имеющие внешней сферы

**Задание.** Раскройте суть константы равновесия на примере выбранной вами реакции и выразите ее математической формулой.

Процесс диссоциации слабых электролитов – равновесный. Поэтому важной характеристикой диссоциации слабого электролита является *константа равновесия*, которая в этом случае называется *константой диссоциации* ( $K_d$ ).

Математическое выражение константы диссоциации можно получить, если записать уравнение реакции диссоциации слабого электролита АК в общем виде:



Поскольку диссоциация является обратимым равновесным процессом, то к этой реакции применим *закон действующих масс* и константу диссоциации можно выразить так:

$$K_d = \frac{[A^-] \cdot [K^+]}{[AK]},$$

где  $K_d$  — константа диссоциации,  $[A^-]$ ,  $[K^+]$  — концентрации ионов,  $[AK]$  — концентрация недиссоциированных молекул.

Например, для диссоциации уксусной кислоты константа диссоциации имеет вид:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Константа диссоциации зависит от температуры и природы электролита и растворителя, но не зависит от концентрации электролита. Она характеризует способность электролита (данной кислоты или основания) распадаться на ионы.

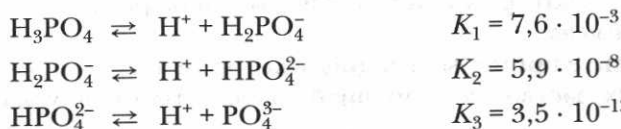
Для слабых электролитов чем больше константа диссоциации, тем больше ионов в растворе, тем сильнее электролит. Например, при 25 °C  $K_d(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_d(HCN) = 7 \cdot 10^{-10}$ . Это означает, что уксусная кислота значительно сильнее циановодородной кислоты.

Для сильных электролитов константа диссоциации не имеет смысла, т. к.  $\alpha \approx 1$ , т. е. концентрация недиссоциированных молекул чрезвычайно мала.

**Проблема.** Может ли малорастворимое ионное соединение быть сильным электролитом?

Не следует путать растворимость вещества с его принадлежностью к сильным и слабым электролитам. Например, сульфат бария  $BaSO_4$  малорастворим в воде, однако в растворе над осадком имеются ионы  $Ba^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$  и практически нет недиссоциированных молекул  $BaSO_4$ , поэтому сульфат бария относят к числу сильных электролитов. В то же время аммиак хорошо растворяется в воде, но только часть его молекул взаимодействует с водой с образованием ионов аммония и  $OH^-$ . Следовательно,  $NH_3 \cdot H_2O$  является слабым электролитом.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания, а также комплексные соединения диссоциируют *ступенчато*, причем каждая ступень характеризуется своим значением степени и константы диссоциации, они имеют большие значения для первой ступени и уменьшающиеся для последующих:



Степени и константы диссоциации являются количественными показателями этого процесса.

**Основные понятия.** Сильные и слабые электролиты • Степень диссоциации • Закон действующих масс • Константа диссоциации

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что отражает закон действующих масс и каково его математическое выражение?
- ▲ 2. Что такое степень диссоциации и как на ее основе подразделяются электролиты? Приведите примеры.
- 3. На конкретных примерах охарактеризуйте процесс диссоциации электролитов как равновесный.
- 4. Что характеризует собой константа диссоциации и как она выражается? Дайте объяснение на примере.
- 5. Напишите уравнения диссоциации  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  и укажите степень диссоциации ( $\alpha = 1$ ;  $\alpha \ll 1$ ) для каждого процесса.
- 6. Из предложенных формул электролитов выберите слабые и напишите для них выражение константы диссоциации:  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ .
- 7. Вычислите концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_2^-$  в 0,1 М растворе азотистой кислоты, если ее  $\alpha = 2,2\%$ .

## § 27. Реакции ионного обмена.

### Кисотно-основные взаимодействия

- ? К каким типам можно отнести реакции, происходящие в растворе? Какие реакции являются реакциями обмена? Приведите примеры. Что такое кислоты и основания с точки зрения теории электролитической диссоциации? Как рассматривает кислоты и основания протолитическая теория?

Многие химические реакции осуществляются в водных растворах с участием электролитов, которые находятся в диссоциированном состоянии, т. е. только в виде ионов (сильные электролиты) или частично в виде ионов и частично в виде молекул (слабые электролиты). Реакции между водными растворами электролитов — это реакции, в которых участвуют ионы. Такие реакции называются *реакциями ионного обмена*.

**Задание.** Приведите примеры реакций, в которые вступают электролиты в водных растворах. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Вспомним химические реакции, характерные для кислот, оснований и солей как электролитов.

## Кислоты

- 1) кислота + основание;
- 2) кислота + основной оксид;
- 3) кислота + соль.

## Основания

- 1) основание + кислота;
- 2) щелочь + кислотный оксид;
- 3) щелочь + соль.

## Соли

- 1) соль + кислота;
- 2) соль + щелочь;
- 3) соль + соль.

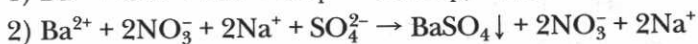
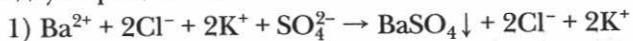
Возможность протекания реакции ионного обмена и полнота превращения исходных веществ в продукты реакции зависят от силы электролитов и их растворимости.

Практически *необратимо* реакции ионного обмена идут, если происходит связывание ионов в осадок малорастворимого электролита, в молекулы слабодиссоциирующих или газообразных веществ.

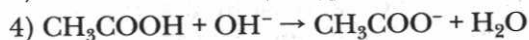
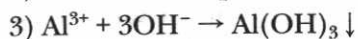
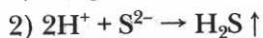
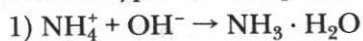
Реакция между электролитами в растворе *не происходит*, если среди продуктов ионного обмена нет малорастворимых веществ или слабых электролитов (например, между растворами нитрата натрия и гидроксида калия).

Для описания сущности реакций в растворах электролитов используют сокращенные *ионные уравнения*. Они представляют собой уравнения более высокого уровня обобщения, так как не только описывают конкретный процесс, но и охватывают целую группу конкретных реакций, имеющих одну и ту же суть.

Так, сокращенное уравнение  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$  обобщает собой совокупность реакций разных растворимых солей бария и серной кислоты, а также и солей серной кислоты. Используя это уравнение, можно легко восстановить полное ионное уравнение, причем подразумевается существование как минимум двух процессов:



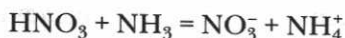
**Задание.** Составьте полные ионные уравнения, используя сокращенные уравнения процессов:



В растворах широко распространены *кисотно-основные реакции*, которые сопровождаются переносом катиона водорода (протона) между реагентами. При этом кислота как донор катиона водорода является *электрофилом*, а основание — *нуклеофилом*, т. к. присоединяет катион водорода за счет наличия свободной электронной пары.

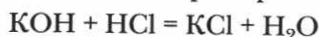
Кислоты и основания как вещества, теряющие и приобретающие протоны, называются *протолитами*. Передача протона от кислоты к основанию является *протоллизом*, а химическая реакция между ними — *протолитической реакцией*.

В протолитической реакции всегда две сопряженные пары «кислота/основание». Например, в реакции:



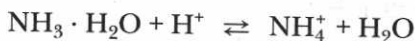
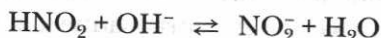
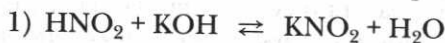
сопряженными парами будут  $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

К кислотно-основным реакциям относятся *реакции нейтрализации*, в ходе которых происходит взаимодействие кислоты и основания с образованием соли и воды. Например:



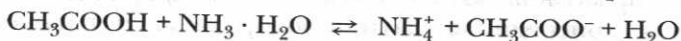
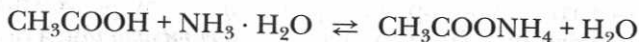
■ Реакция нейтрализации осуществляется необратимо только при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием, т. к. единственным слабым электролитом в реакционной системе является продукт реакции — вода. Если кислота и основание реагируют в стехиометрических количествах, то среда в образовавшемся растворе соли будет нейтральной. Эта реакция экзотермическая. Независимо от того, какие катионы сильных оснований и анионы сильных кислот участвуют в реакции, ее тепловой эффект составляет 56,8 кДж/моль.

Реакции нейтрализации с участием слабых кислот или слабых оснований имеют свои особенности. Рассмотрим несколько примеров:

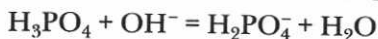
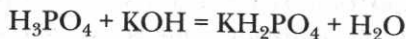


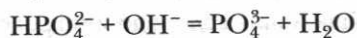
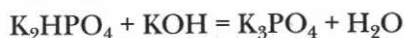
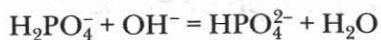
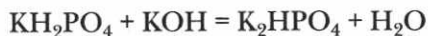
В этих случаях в реакционной системе слабые электролиты есть и среди исходных веществ, и среди продуктов реакции, что указывает на ее обратимость. Однако поскольку вода является самым слабым электролитом, то приведенные равновесия смещены вправо, в сторону образования воды и соли. Эти соли гидролизуются, поэтому реакция раствора при стехиометрическом соотношении реагентов может быть как щелочной, так и кислой. Для определения среды раствора пользуются индикаторами.

Значительно сильнее обратимость реакции нейтрализации выражена в случае взаимодействия *слабой кислоты и слабого основания*, например:

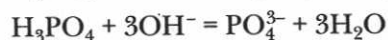
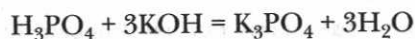


В результате нейтрализации *многокислотных оснований* или *многоосновных кислот* может образоваться смесь продуктов нейтрализации. Например:





При добавлении *избытка* щелочи в данном случае образуется средняя соль:



**Основные понятия.** Реакции ионного обмена • Ионные уравнения  
• Протолиты • Протолитические реакции • Кислотно-основные взаимодействия • Реакция нейтрализации

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие реакции называются реакциями ионного обмена? Приведите примеры.
- ▲ 2. Приведите примеры и назовите отличительные признаки реакций ионного обмена и окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах электролитов.
- 3. Каков механизм реакций ионного обмена?
- 4. В чем сущность кислотно-основного взаимодействия, как его объяснить? Приведите примеры.
- 5. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения следующих реакций:
 

а) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$	г) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
б) $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$	д) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
в) $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$	е) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- 6. Какие ионы будут связываться в малодиссоциирующие вещества в растворе, содержащем ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ? Запишите сокращенные ионные уравнения реакций.
- 7. К раствору смеси двух солей добавили избыток соляной кислоты. После окончания реакции в растворе, кроме ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , оказались только ионы  $\text{Na}^+$ . Какие соли были растворены в исходном растворе? Напишите уравнения реакций и дайте пояснения.



## § 28. Ионное произведение воды. Понятие о pH раствора

- ?** Какие ионы образуются в результате диссоциации воды?  
Как зависит реакция среды от концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов?  
Какие соединения являются амфотерными?  
Приведите примеры таких соединений и запишите уравнения реакций, доказывающих их амфотерность.

*Амфотерность* — достаточно распространенное явление. Вы уже знакомы с амфотерными веществами, как неорганическими (оксидами и гидроксидами переходных элементов), так и органическими (аминокислотами). Свойством амфотерности обладает и самое удивительное и распространенное на земле вещество — вода. Вода — слабый амфотерный электролит. Дистиллированная вода плохо проводит электрический ток, но ее электропроводность все же можно измерить.

Электропроводность воды объясняется наличием ионов водорода и гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды. Экспериментально доказано, что при комнатной температуре только одна молекула из  $5,6 \cdot 10^8$  молекул воды распадается на ионы.

Электролитическая диссоциация воды — равновесный процесс, который выражается полным ионным уравнением:



или сокращенным уравнением:



По закону действующих масс константа равновесия этого процесса при  $25^\circ\text{C}$  равна:

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

где  $K_d$  — константа диссоциации воды.

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль},$$

следовательно,  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Преобразуем выражение константы диссоциации в следующее уравнение:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K_d$$

Как уже было выяснено выше, концентрация недиссоциированных молекул воды — 55,56 моль/л. Поскольку степень диссоциации воды очень мала, то концентрация недиссоциированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в воде практически равна

общей концентрации воды, т. е. тоже 55,56 моль/л. Поэтому можно заменить в последнем уравнении произведение  $[H_2O] \cdot K$  новой константой  $K_{H_2O}$ , получим уравнение:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

Это уравнение показывает, что и для чистой воды, и для разбавленных водных растворов при неизменной температуре (25 °С) произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Она равна  $10^{-14}$ . В чистой воде при 25 °С  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, т. е. концентрация и  $H^+$ , и  $OH^-$  составляет по  $10^{-7}$ .

Итак, в воде и разбавленных водных растворах при указанной температуре  $K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ . Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, называются *нейтральными растворами*.

Постоянная величина  $K_e$  ( $K_{H_2O}$ ) называется *ионным произведением воды*.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = [H_2O] = 10^{-14} \text{ (при 25 °С)}$$

**Ионное произведение воды ( $K_e$ ) — величина постоянная при данной температуре для воды и любых водных растворов, равная произведению концентрации ионов водорода  $[H^+]$  и гидроксид-ионов  $[OH^-]$ , при  $t = 25$  °С составляет  $10^{-14}$ .**

Постоянство ионного произведения воды означает, что в любом водном растворе — нейтральном, кислом или щелочном — имеются и водородные ионы, и гидроксид-ионы. Произведение концентраций этих ионов всегда равно  $K_e$  при данной температуре.

Значения  $K_e$  возрастают при увеличении температуры (например, при 100 °С значение ионного произведения воды достигает величины  $5,5 \cdot 10^{-13}$ ).

Характер водной среды определяется тем ионом, концентрация которого преобладает. Для характеристики кислотности водных растворов используют *молярную концентрацию ионов водорода (моль/л)*.

Для удобства оценки характера водной среды применяют безразмерную величину — *водородный показатель (рН)*. Ее обосновал и ввел в химию датский физикохимик и биохимик Серенсен в 1909 г. Водородный показатель равен отрицательному десятичному логарифму концентрации свободных ионов водорода в растворе:  $pH = -\lg[H^+]$ .

Например, если  $[H^+] = 10^{-5}$  моль/л, то  $-\lg 10^{-5} = 5$ , т. е.  $pH = 5$ .

Иногда кроме рН используют гидроксильный показатель рОН, который равен  $-\lg[OH^-]$ . Логарифмируя ионное произведение воды, получим:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14, \text{ или } pH + pOH = 14 \text{ (при 25 °С)}$$

**?** Как связаны между собой рН, концентрация ионов водорода и характер среды?

В таблице 16 приведены значения концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов и рН в зависимости от реакции среды.

**Таблица 16. Зависимость среды раствора от концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$**

Среда	Концентрация ионов водорода $[H^+]$ , моль/л	Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ , моль/л	pH среды
Нейтральная	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	$< 7$
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	$> 7$

Водородный показатель pH широко используется для характеристики кислотно-основных свойств различных растворов, в том числе и различных биологических сред. Значение pH влияет на протекание физико-химических процессов в живых организмах, технологических процессов на производстве, в сельском хозяйстве, природе (см. табл. 17).

**Таблица 17. Значения pH некоторых жидкостей**

Система	Значения pH
Дождевая вода	5,5–6,0
Морская вода	$8,0 \pm 0,5$
Торфяная вода	$4,5 \pm 1,0$
Сок яблочный	$3,5 \pm 1,0$
Сок лимонный	$2,5 \pm 0,5$
Кровь человека	$7,35 \pm 0,08$
Молоко	$6,6 \pm 6,9$
Слюна	6,35–6,85
Желудочный сок	1,0–2,0
Моча	4,8–8,0

**?** С помощью каких веществ можно определить кислотность среды? Приведите примеры.

Органические соединения, изменяющие свою окраску при изменении кислотности среды, называются **кислотно-основными индикаторами**.

Вы уже хорошо знакомы с такими индикаторами, как лакмус, метиловый оранжевый (метиловый), фенолфталеин. Изменение их окраски использует-

ся для экспериментального определения характера среды раствора. Используя понятие рН среды, рассмотрим, в каких его интервалах происходят переходы окраски данных индикаторов (табл. 18).

**Таблица 18. Важнейшие индикаторы и интервал рН перехода их окраски в растворе**

Индикаторы	Интервал рН перехода окраски	Окраска индикатора		
		в кислой среде	в щелочной среде	в нейтральной среде
Лакмус	5–8	Красная (рН < 5)	Синяя (рН > 8)	Фиолетовая
Метилоранж	3,2–4,4	Красная (рН < 3,1)	Желтая (рН > 4,4)	Желтая
Фенолфталеин	8,3–10	Бесцветная (рН < 8)	Малиновая (рН > 10)	Бесцветная

Для приблизительной и быстрой оценки рН растворов применяют *универсальный индикатор* — это смесь кислотно-основных индикаторов, позволяющая определить значение рН от 1 до 10.

Универсальный индикатор наносят на бумагу. Такую бумагу смачивают исследуемым раствором и сравнивают полученную окраску с прилагаемой колориметрической шкалой рН.

Рассмотренные в данном параграфе понятия используют в решении количественных химических задач. Приведем примеры решения типовых задач.

### Задача 1

В водном растворе концентрация ионов водорода  $H^+$  равна  $10^{-3}$  моль/л при 25 °С. Определите концентрацию ионов  $OH^-$  в этом растворе.

*Дано:*  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л,  $t = 25$  °С.

*Найти:*  $[OH^-]$ .

*Решение*

Исходя из формулы ионного произведения воды  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ , находим:

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

*Ответ:*  $[OH^-] = 10^{-11}$  моль/л.

### Задача 2

Вычислите рН водного раствора в 0,01М растворе КОН, считая, что щелочь продиссоциировала полностью. Как изменится цвет фенолфталеина в этом растворе?

Дано:  $c(\text{KOH}) = 0,01\text{M}$ ,  $\alpha = 1$  (полная диссоциация).

Найти: pH.

Решение

1. Находим концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов в  $0,01\text{M}$  растворе KOH:

$[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,01$  моль/л, или  $10^{-2}$ , т. к.  $\alpha(\text{KOH})$  в водном растворе равна 1 (полная диссоциация).

2. Определяем концентрацию ионов  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

3. Определяем водородный показатель:  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-12} = 12$ .

Ответ: фенолфталеин изменяет свою окраску с бесцветной на малиновую при  $\text{pH} > 10$  (см. табл. 18). Следовательно, в данном растворе фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет.



### Лабораторные опыты

**Опыт 1. Окраска индикаторов в различных средах.** В три пробирки налейте по 2 мл дистиллированной воды и прибавьте в каждую по 2 капли одного из индикаторов: лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Какой цвет имеют индикаторы в водной среде? Каково значение pH дистиллированной воды?

В другие три пробирки налейте по 2–3 мл разбавленной соляной кислоты и в каждую добавьте по 2 капли одного из индикаторов: лакмуса, метилоранжа, фенолфталеина. Каков цвет этих индикаторов в кислой среде?

То же самое сделайте с раствором щелочи (KOH или NaOH). Как изменился цвет индикаторов в щелочной среде? Каков pH щелочного раствора? Результаты опыта оформите в виде таблицы:

Среда	pH	Цвет индикатора		
		лакмус	метилоранжевый	фенолфталеин
Кислая				
Щелочная				
Нейтральная				

**Опыт 2. Изучение свойств универсального индикатора.** На полоски индикаторной бумаги (бумаги, пропитанной универсальным индикатором и затем высушенной) нанесите последовательно по капле растворов: соляной кислоты, уксусной кислоты, воды,

гидроксида натрия, гидроксида аммония. Определите pH этих растворов, сравнив цвет индикаторной бумаги с цветовой шкалой.

**Основные понятия.** Ионное произведение воды • Водородный показатель (pH) • Кислотно-основные индикаторы

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определение и объясните смысл понятия «ионное произведение воды».
- ▲ 2. Что такое водородный показатель и каково его практическое значение?
- 3. Как среда раствора зависит от концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ? Приведите примеры и дайте объяснение этому явлению.
- 4. Концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты составила 0,001 моль/л. Определите pH раствора.
- 5. Определите молярную концентрацию ионов водорода: а) в растворе с pH = 9; б) в 0,001M растворе NaOH ( $\alpha = 1$ ); в) в 0,01M растворе HCl ( $\alpha = 1$ ).
- 6. Определите молярную концентрацию гидроксид-ионов: а) в растворе с pH = 4; б) в растворе с pH = 12; в) в 0,001M растворе NaOH ( $\alpha = 1$ ); г) в 0,001M растворе  $Ba(OH)_2$  ( $\alpha = 1$ ); д) в 0,002M растворе  $HNO_3$  ( $\alpha = 1$ ); е) в 0,002M растворе  $H_2SO_4$  ( $\alpha = 1$ ).
- \* 7. Можно ли зависимость характера среды раствора от концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  рассматривать как химическую закономерность? Ваши гипотезы и доказательства.

## § 29. Гидролиз неорганических и органических соединений

□ ? Какой процесс называется гидролизом?

Какие соли подвергаются гидролизу?

Водные растворы каких из нижеперечисленных веществ будут вызывать изменение окраски индикатора: NaCl, NaCN,  $FeCl_3$ ,  $KClO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих при взаимодействии указанных солей с водой.

Вода не только хорошо растворяет многие вещества, но и вступает с ними в химические реакции. К числу таких реакций относятся реакции обмена.

Разновидность реакций обмена — **гидролиз**. В курсе неорганической и органической химии вы неоднократно встречались с реакциями гидролиза.

**Гидролиз — это реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды.**

Вы уже знаете, что некоторые соли и некоторые органические соединения, например жиры, полисахариды, белки, при взаимодействии с водой подвергаются гидролизу.

Реакции гидролиза имеют огромное биологическое значение, так как происходят в живых организмах при процессах обмена веществ, в частности при пищеварении. Пища, которую мы употребляем, состоит из белков, жиров, углеводов. В желудочно-кишечном тракте белки гидролизуются до аминокислот, жиры — до глицерина и жирных кислот, полисахариды — до моносахаридов. Этот процесс происходит постепенно под действием ферментов. Схематично это выглядит так:

белки → полипептиды → пептиды → аминокислоты;

полисахариды → олигосахариды → дисахариды → моносахариды.

Исходя из указанных выше примеров, можно сделать следующий вывод: *гидролизу подвергаются неорганические и органические соединения разных классов.*

**Гидролиз неорганических веществ.** В неорганической химии большое значение имеет гидролиз солей. Вы уже знаете, что при растворении некоторых солей в воде, кроме их диссоциации, а также гидратации ионов, самопроизвольно протекает кислотно-основная реакция между ионами соли и молекулами воды — гидролиз соли. С этих позиций можно дать следующее определение гидролиза солей.

**Гидролиз соли — процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, в результате которого образуются слабо диссоциирующие молекулы или ионы.**

Докажем экспериментально осуществление гидролиза некоторых солей.



**Лабораторный опыт.** В три пробирки налейте по 1 мл растворов хлорида натрия, хлорида алюминия, карбоната натрия. Добавьте в каждую по несколько капель лакмуса до появления отчетливой окраски растворов. Повторите опыт, взяв вместо лакмуса раствор фенолфталеина. Сравните изменения окраски индикаторов и сделайте вывод о реакции среды в каждом случае.

Изучив реакцию среды в данных растворах, мы определяем, что она разная. В растворах хлорида натрия — нейтральная, хлорида алюминия — кислая, а карбоната натрия — щелочная.

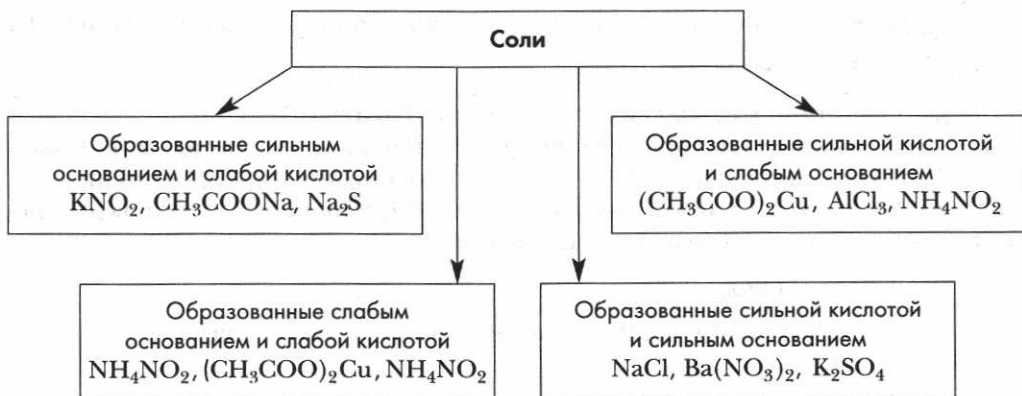
**Проблема.** Почему одни соли гидролизуются, а другие нет?

Способность солей подвергаться гидролизу и глубина протекания этого процесса зависят от природы ионов, образующих соль, а также от растворимости соли в воде. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием, т. е. как результат кислотно-основного взаимодействия.



В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания соли можно разделить на четыре типа (схема 5).

Схема 5. Типы солей



Гидролиз солей также наблюдается в тех случаях, когда ионы соли могут при взаимодействии с молекулами воды образовывать слабо диссоциирующие кислоты или основания. Отсюда следует, что **гидролизу подвергаются соли, образованные:**

- анионами слабых кислот и катионами сильных оснований — гидролиз по аниону соли ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др.);
- катионами слабых оснований и анионами сильных кислот — гидролиз по катиону соли ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.);
- катионами слабых оснований и анионами слабых кислот — гидролиз и по катиону, и по аниону соли ( $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  и др.).

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот ( $\text{NaCl}$  и др.), гидролизу не подвергаются, т. к. ни катион, ни анион не образует с водой слабые электролиты.

Гидролиз — обменный кислотно-основный процесс. Поэтому его можно объяснить с позиции *теории протолитического равновесия*.

**Проблема.** В чем суть гидролиза как кислотно-основного протолитического равновесия?

Протолитическая теория кислот и оснований рассматривает **механизм гидролиза** как частный случай кислотно-основного равновесия, где протон (ион  $\text{H}^+$ ) переходит от молекулы воды к определенному иону или от иона к молекуле воды. Так, гидролиз солей аммония можно выразить следующим кратким ионным уравнением:



Разберем типичные случаи гидролиза солей.

**Соль сильного основания и слабой кислоты.** Например, нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ . В результате диссоциации соли в водном растворе образуются катионы натрия и нитрит-анионы:



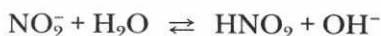
Вспомним, что в результате диссоциации воды образуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



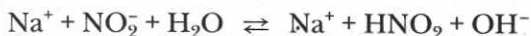
Может ли происходить связывание ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  с ионами  $\text{Na}^+$  или  $\text{NO}_2^-$  с образованием слабого электролита? Очевидно, что связывание ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  не происходит,  $\text{NaOH}$  — сильное основание, которое полностью распадается на ионы, а вот связывание  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_2^-$  вполне возможно, ведь в результате образуется слабая азотистая кислота:



Практически ион  $\text{NO}_2^-$  взаимодействует не столько с ионами  $\text{H}^+$ , сколько с молекулами воды:



Составим полное ионное уравнение взаимодействия нитрита натрия с водой:

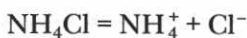


Данному ионному уравнению соответствует молекулярное уравнение:



Обратите внимание, что в результате гидролиза таких солей в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ , что обуславливает *щелочную среду*,  $\text{pH} > 7$ .

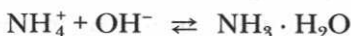
**Соль слабого основания и сильной кислоты.** Например, хлорид аммония. В результате диссоциации соли в водном растворе образуются катионы аммония и хлорид-анионы:



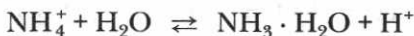
Вспомним, что в результате диссоциации воды образуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



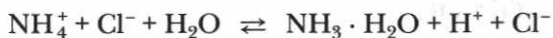
Рассуждая аналогично тому, как это делали в первом примере, определяем, что связывание ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  не происходит,  $\text{HCl}$  — сильная кислота, а происходит связывание  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ , в результате чего образуется слабый электролит  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :



Практически ион  $\text{NO}_2^-$  взаимодействует не только с ионами  $\text{H}^+$ , но и с молекулами воды:



Составим полное ионное уравнение гидролиза хлорида аммония:



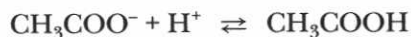
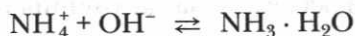
Данному ионному уравнению соответствует молекулярное уравнение:



Обратите внимание, что в результате гидролиза таких солей в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ , что обуславливает *кислую среду*,  $\text{pH} < 7$ .

**Проблема.** Используя принцип Ле Шателье, предложите способы подавления гидролиза нитрита натрия и хлорида аммония.

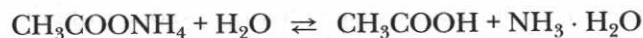
**Соль слабого основания и слабой кислоты.** Например, ацетат аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Рассуждая аналогично, приходим к выводу, что в данном случае, при взаимодействии как катиона  $\text{NH}_4^+$ , так и аниона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  с ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  соответственно, могут образовываться слабые электролиты:



Таким образом, полное ионное уравнение гидролиза ацетата аммония будет следующим:



Ему соответствует уравнение в молекулярной форме:



Какова же в этом случае реакция среды? Чтобы ее определить, необходимо выяснить, какой из образовавшихся электролитов сильнее: кислота или основание. Сравним константы диссоциации водного раствора аммиака и уксусной кислоты:

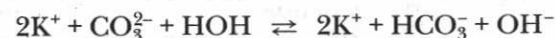
$$K_d(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \cdot 10^{-5}; \quad K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,754 \cdot 10^{-5}.$$

Как видите, константы диссоциации почти одинаковы и *pH раствора близок к 7*.

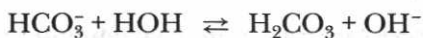
**Соль сильного основания и сильной кислоты.** Например, хлорид натрия  $\text{NaCl}$ . Очевидно, что ни с ионом натрия  $\text{Na}^+$ , ни с ионом  $\text{Cl}^-$  связывания ионов  $\text{OH}^-$  и ионов  $\text{H}^+$  не происходит. Таким образом, соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются и реакция их раствора *нейтральная*,  $\text{pH} = 7$ .

Если в растворе находятся ионы с зарядами:  $2+$ ,  $3+$ ,  $2-$ ,  $3-$ , то гидролиз происходит ступенчато. При этом надо учитывать, что при обычных условиях гидролиз идет в основном по первой ступени, а по второй и третьей ступени — в очень незначительной степени. Например, гидролиз карбоната калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (соли сильного основания и слабой кислоты):

I ступень (преимущественный процесс):



II ступень (происходит в незначительной мере):



Как видите, практически образуется не угольная кислота, а кислая соль — гидрокарбонат калия  $\text{KHCO}_3$ .

В случае же гидролиза хлорида аммония  $\text{AlCl}_3$  (соли слабого основания и сильной кислоты) образуется основная соль, т. к. гидролиз в значительной степени происходит по первой ступени:



Важно подчеркнуть, что гидролиз солей является обратимым процессом, на равновесие которого влияют различные факторы.

**Проблема.** Почему не существует таких солей, как карбонат алюминия или карбонат железа (III)?

Обратимся с лабораторным опытом.

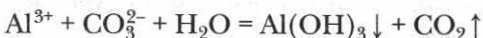
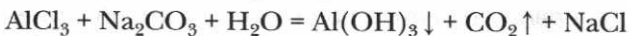


#### Лабораторные опыты

**Опыт 1. Влияние температуры на степень гидролиза.** Налейте в пробирку 3–4 мл раствора ацетата натрия и добавьте 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте цвет индикатора. Нагрейте раствор до кипения. Обратите внимание: изменился ли цвет раствора в пробирке. Охладите пробирку под струей воды. Что происходит с окраской раствора при его охлаждении? Напишите уравнения гидролиза соли в молекулярной и ионной формах. Какие факторы влияют на смещение равновесия гидролиза солей?

**Опыт 2. Взаимное усиление гидролиза.** Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида алюминия и добавьте 1 мл раствора карбоната натрия. Что наблюдаете? Как вы думаете, пузырьки какого газа появляются в растворе?

При взаимодействии растворов солей, гидролизированных по катиону, и солей, гидролизированных по аниону, может наступать взаимное усиление гидролиза, которое приведет к образованию соответствующих слабого основания и слабой кислоты, например:



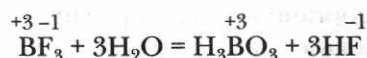
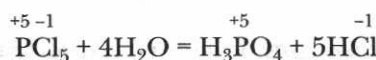
Взаимное усиление гидролиза в ряде случаев происходит при взаимодействии растворов солей слабых многокислотных оснований с солями слабых и летучих многоосновных кислот, причем заряд ионов, обуславливающих гидролиз, больше 1.

В таблице 19 обобщены сведения о гидролизе солей.

Таблица 19. Гидролиз солей

№ п/п	Тип соли		Вид гидролиза, реакция среды	Примеры
	основание	кислота		
1	Сильное	Сильная	Не гидролизуются	$\text{NaCl}$ , $\text{KNO}_3$ , $\text{CaCl}_2$
2	Сильное	Слабая	По аниону, $\text{pH} > 7$ , среда щелочная	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>слабая кислота</span> <span>щелочь</span> </div> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>кислая соль</span> </div>
3	Слабое	Сильная	По катиону, $\text{pH} < 7$ , среда кислая	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>слабое основание</span> <span>сильная кислота</span> </div> $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{AlOH}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>основная соль</span> <span>сильная кислота</span> </div> Гидролиз подавляется сильной кислотой
4	Слабое	Слабая	Совместный, взаимоусиливающий- ся, $\text{pH}$ зависит от соотношения сил образующихся электролитов	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>сильная кислота</span> <span>слабое основание</span> </div>

Гидролиз характерен и для некоторых других неорганических веществ. Например, в ряде случаев гидролизу подвергаются *галогениды неметаллов*:

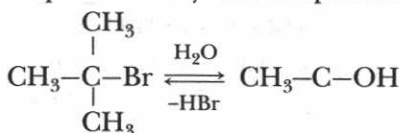


Обратите внимание, что данные реакции необратимы и в ходе таких реакций не меняются степени окисления элементов.

## Гидролиз органических веществ

**?** Вспомните, какие классы органических веществ подвергаются гидролизу.

Гидролиз возможен у *галогенпроизводных алканов*. Например, при гидролизе бромпропана получается пропанол.



Для того чтобы практически полностью сместить равновесие в сторону образования спирта, используют щелочи. Происходит *реакция нуклеофильного замещения* галогена на гидроксильную группу  $-\text{OH}$ , а реакцию называют щелочным гидролизом:



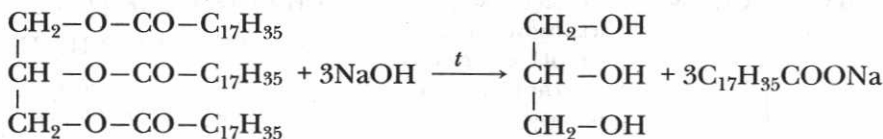
Гидролизу подвергаются *сложные эфиры*, в результате чего образуются карбоновые кислоты и спирты. Например, при гидролизе уксуснометилового эфира образуются уксусная кислота и метанол:



Щелочной гидролиз сложных эфиров необратим:



В результате щелочного гидролиза *жиров* (омыления жиров) образуются глицерин и соли высших жирных кислот, которые являются сырьем для производства мыла:



**Основные понятия.** Гидролиз как обменный кислотно-основный процесс • Типы гидролизующихся солей • Механизм гидролиза • Гидролиз неорганических и органических соединений

## Вопросы и задания

- ▲ 1. Что называется гидролизом? К какому типу реакций он относится?
- ▲ 2. Приведите примеры гидролиза неорганических и органических соединений. Запишите соответствующие уравнения реакций.

- ☐ 3. Укажите тип реакции для: а) реакции нейтрализации, б) гидролиза солей по следующим критериям: обратимость, тепловой эффект, изменение степеней окисления, количество и состав реагирующих веществ. Ответ представьте в виде таблицы.
- ☐ 4. На примере гидролиза хлорида алюминия и карбоната натрия раскройте суть и механизм гидролиза солей.
- ☐ 5. Из приведенного ниже перечня выберите соединения, которые подвергаются водному гидролизу: 2-бромпропан, пропанол-2, пропилат натрия, пропановая кислота, пропионат натрия, метилпропионат, пропионат аммония, пропиламин. Запишите соответствующие уравнения гидролиза.
- ☐ 6. Из приведенного ниже перечня солей выберите те, которые подвергаются гидролизу:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ . Запишите уравнения гидролиза таких солей и укажите реакцию среды раствора.
- ☐ 7. Почему из водных растворов не удастся осадить карбонат железа (III) при смешивании растворов хлорида железа (III) и карбоната калия? Дайте объяснения. Приведите еще примеры солей, которые невозможно получить в водных растворах.
- ☐ 8. Какими способами можно ослабить гидролиз соли? Рассмотрите факторы, смещающие равновесие реакции гидролиза соли.
- \* ☐ 9. Используя химическую литературу и другие источники, изучите, что такое буферные системы. Какую роль играет гидролиз солей в буферных системах?

## § 30. Окислительно-восстановительные реакции

- ?

 Что такое степень окисления?  
Какие реакции относятся к окислительно-восстановительным?  
Какие вещества являются окислителями, а какие — восстановителями?  
Какие типы окислительно-восстановительных реакций вы знаете?

Кроме кислотно-основных взаимодействий, происходящих в растворах, в основе которых лежит обмен протонами между реагентами, в природе, в живых организмах, а также в химической промышленности имеют огромное значение окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

В процессе изучения неорганической и органической химии вы познакомились со многими ОВР, имеющими общие признаки и специфические закономерности.

Важнейшим признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение степени окисления атомов элементов.

Под **степенью окисления** понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что все электроны, за счет которых



образованы ковалентные полярные связи, полностью сместились к атомам элементов с большей электроотрицательностью.

Напомним **правила вычисления степени окисления**.

1. Степень окисления атомов в простых веществах всегда равна нулю:  $\text{H}_2^0$ ,  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{Fe}^0$ .

2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

3. Постоянную степень окисления в соединениях имеют: щелочные металлы (+1), щелочноземельные металлы (+2), фтор (-1).

4. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, но в гидридах металлов ( $\text{NaNH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) степень окисления водорода -1.

5. Для кислорода характерна степень окисления -2, однако в соединении со фтором степень окисления кислорода +2, а в пероксидах, содержащих группу  $-\text{O}-\text{O}-$ , степень окисления кислорода -1.

6. Для атомов любых элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой находится данный элемент. Например, в соединении  $\overset{+1}{\text{K}}_2\overset{x}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7$  степень окисления хрома (x) равна:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot (x) + 7 \cdot (-2) = 0, \quad x = +6$$

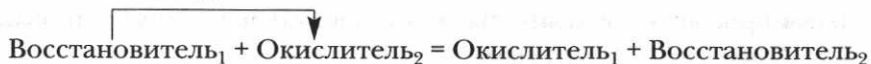
Степени окисления атомов являются условными величинами. Изменение значений степеней окисления элементов в ходе реакции — главный формальный признак окислительно-восстановительных реакций. Изменение степеней окисления связано с переходом электронов от одних молекул или ионов к другим или с перераспределением электронной плотности. Исходя из изменения степени окисления элементов можно дать определение процессам окисления и восстановления.

**Окислением** называется процесс отдачи электронов, сопровождаемый повышением степени окисления атомов элементов. Процесс присоединения электронов, сопровождаемый понижением степени окисления атомов элементов, называется **восстановлением**.

Вещества, в которых в результате оттягивания (или отрыва) электронов происходит увеличение степени окисления атомов элементов, называются **восстановителями**. Вещества, в которых в результате притягивания (или присоединения) электронов происходит уменьшение степени окисления атомов элементов, называются **окислителями**.

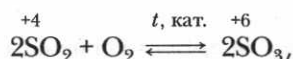
В ходе окислительно-восстановительной реакции окислитель превращается в сопряженный восстановитель (продукт восстановления окислителя), а восстановитель — в сопряженный окислитель (продукт окисления восстановителя). Их рассматривают как **окислительно-восстановительные пары**.

$n\text{e}^-$

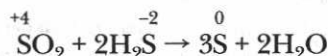


**Проблема.** Можно ли предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества?

■ Предсказать окислительно-восстановительные свойства вещества возможно, зная степени окисления входящих в него атомов. Вещества, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов. Например,  $\text{KMnO}_4$  за счет атомов  $\text{Mn}$  может быть только окислителем. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, наоборот, могут быть только восстановителями за счет этих атомов, например  $\text{NH}_3$  — за счет азота,  $\text{H}_2\text{S}$  — за счет серы. Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от реагента, с которым взаимодействуют, а также от условий проведения реакций, например  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . Считается, что для таких веществ характерна **окислительно-восстановительная двойственность**. Например, для  $\text{SO}_2$  возможны четыре реакции, в которых сера в степени окисления +4 является как восстановителем:



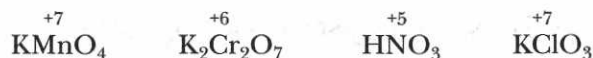
так и окислителем:



Рассмотрим наиболее известные окислители и восстановители.

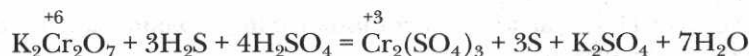
**Окислители.** Среди простых веществ окислительные свойства характерны для типичных **неметаллов** ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ). Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления  $-1$ , причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают. Кислород, восстанавливаясь, приобретает степень окисления  $-2$  ( $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ ).

Сложные вещества, используемые в качестве окислителей, как правило, содержат атомы элементов в высшей степени окисления:



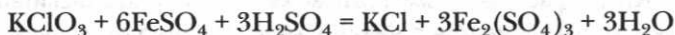
**Перманганат-ион**  $\text{MnO}_4^-$ , проявляя окислительные свойства за счет марганца в высшей степени окисления +7, восстанавливается до разных продуктов в зависимости от среды (см. с. 174).

**Хромат-ион и дихромат-ион** ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), выступая в роли окислителей, в кислой среде восстанавливаются с образованием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Например:



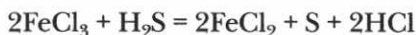
**Азотная и серная кислоты** проявляют окислительные свойства за счет азота в высшей степени окисления +5 и серы в высшей степени окисления +6 соответственно. Состав продуктов восстановления определяется активностью восстановителя, соотношением количеств восстановителя и кислоты, концентрацией кислоты и температурой системы. В отличие от иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , ион  $\text{NO}_3^-$  проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион  $\text{NO}_3^-$  восстанавливается активными металлами до аммиака.

**Кислородсодержащие кислоты галогенов** (например,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена  $-1$  (хлор и бром) и  $0$  (иод):



**Водород** в степени окисления  $+1$  выступает как окислитель преимущественно в растворах кислот (как правило, при взаимодействии с металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода), однако при взаимодействии с сильными восстановителями в качестве окислителя может проявлять себя и водород, входящий в состав воды.

**Ионы металлов**, находящихся в высшей степени окисления (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ), выполняя функцию окислителей, превращаются в ионы с более низкой степенью окисления:



**Восстановители.** Среди простых веществ к типичным восстановителям принадлежат **активные металлы** (щелочные и щелочноземельные, алюминий, цинк, железо и др.), а также некоторые **неметаллы**, такие как водород, углерод (в виде угля или кокса), фосфор, кремний. При этом в кислой среде металлы окисляются до положительно заряженных ионов. В щелочной среде металлы, которые образуют амфотерные гидроксиды (например,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ), входят в состав анионов гидроксокомплексов. Углерод чаще всего окисляется до  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ; фосфор, при действии сильных окислителей, окисляется до ортофосфорной кислоты.

В **бескислородных кислотах** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют простые вещества.

**Ионы металлов** в промежуточной степени окисления ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  и др.), взаимодействуя с окислителями, способны повышать свою степень окисления:



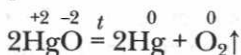
### Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают следующие **типы окислительно-восстановительных реакций**.

**Межмолекулярные** — характеризуются тем, что окислителем и восстановителем являются различные вещества. Например:

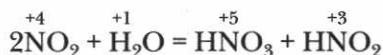
а)  $\overset{0}{\text{Mg}} + 2\overset{+1}{\text{HCl}} = \overset{+2}{\text{MgCl}_2} + \overset{0}{\text{H}_2}\uparrow$ , магний — восстановитель, а соляная кислота за счет ионов водорода — окислитель.

**Внутримолекулярные** — характеризуются тем, что окислитель и восстановитель входят в состав одного и того же вещества, но представляют собой атомы разных элементов. Например:



Здесь в оксиде ртути (II) происходит переход электронов от атома кислорода к атому ртути.

Среди внутримолекулярных реакций встречаются такие реакции, в которых атомы одного и того же элемента в одной и той же степени окисления проявляют себя как окислитель и как восстановитель. Эти реакции определяют как *реакции диспропорционирования*.



Реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в разных степенях окисления, называют *реакциями конпропорционирования*. Их можно рассматривать как разновидность межмолекулярных или внутримолекулярных реакций. Например:



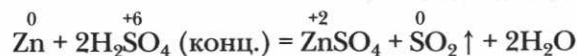
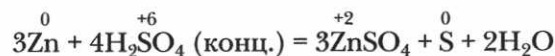
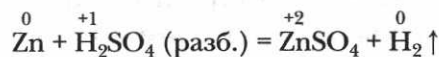
### Факторы, определяющие направление окислительно-восстановительных реакций

Направление протекания окислительно-восстановительных реакций зависит от следующих факторов: химической природы реагентов, их концентрации, температуры, наличия катализатора, характера среды.

Рассмотрим некоторые примеры влияния этих факторов на ОВР.

#### 1. Влияние концентрации реагента

Разбавленная серная кислота является окислителем за счет ионов водорода, а концентрированная — за счет атомов серы кислотного остатка в степени окисления +6:

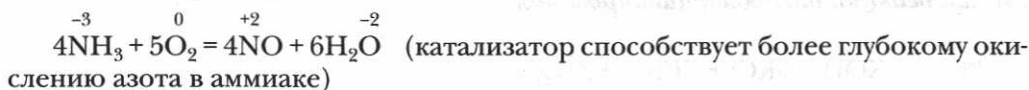
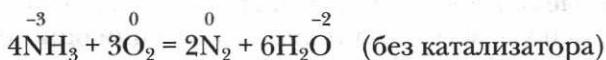


#### 2. Влияние температуры



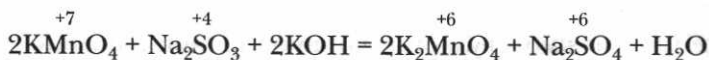
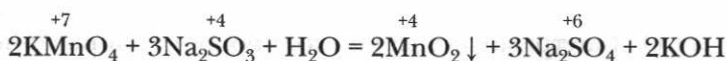
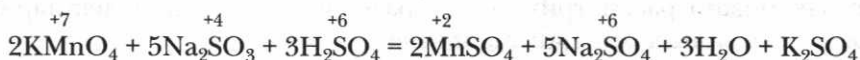
$\overset{0}{3\text{Cl}_2} + 6\text{KOH} \xrightarrow{t} \overset{-1}{5\text{KCl}} + \overset{+5}{\text{KClO}_3} + 3\text{H}_2\text{O}$  (при нагревании окисление хлора происходит более глубоко, до степени окисления +5)

### 3. Влияние катализатора



### 4. Влияние характера среды

Перманганат калия восстанавливается в кислой среде до солей марганца(II), в нейтральной среде — до  $\text{MnO}_2$ , в щелочной среде — до манганатов ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ):



### ОВР в растворах

Из приведенных уравнений реакций видно, что один и тот же окислитель  $\text{KMnO}_4$  наиболее глубоко восстанавливается в кислой среде, следовательно, именно в кислой среде он проявляет наиболее сильные окислительные свойства в сравнении с нейтральной и щелочной средой.

**Проблема.** Обратите еще раз внимание на уравнения реакций восстановления перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Установите, какие частицы в растворе являются окислителями и восстановителями. Какое уравнение будет отражать сущность данных окислительно-восстановительных реакций с учетом того, что они происходят в растворах электролитов?

Окислителями и восстановителями в растворах электролитов могут быть ионы и молекулы. Если реакция происходит в растворе электролитов, то ее сущность отражает *ионное уравнение*. В предыдущих примерах окислителем является перманганат калия. Но в растворе он находится в диссоциированном состоянии:



Также и восстановитель — сульфит натрия — в растворе диссоциирует на ионы:

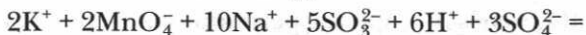


Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  не принимают участия в окислительно-восстановительном процессе, окислителем является ион  $\text{MnO}_4^-$ , а восстановителем — ион  $\text{SO}_3^{2-}$ .

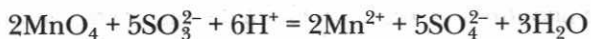
Для реакции восстановления перманганата калия в кислой среде



составим полное ионное уравнение:

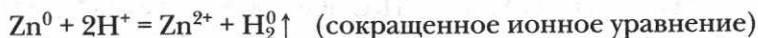
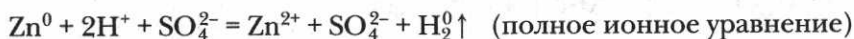
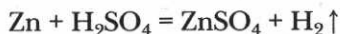


Сущность реакции будет выражена сокращенным ионным уравнением:



**Проблема.** Реакция взаимодействия цинка с серной кислотой происходит в растворе электролита — серной кислоты. Можно ли составить ионное уравнение этой реакции? Будет ли эта реакция реакцией обмена?

Взаимодействие цинка с серной кислотой можно выразить уравнениями:



Действительно, это окислительно-восстановительная реакция, которая осуществляется в растворе электролита, но не является реакцией ионного обмена.

Обобщая знания об окислительно-восстановительных реакциях подчеркнем закономерности их протекания.

- В ходе ОВР сохраняется единство и неразрывность процессов окисления и восстановления.

- Общее число электронов в реакционной системе остается неизменным.

- Самопроизвольное осуществление ОВР всегда направлено в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

- При наличии в системе двух или более окислителей и восстановителей преимущественно реагируют более сильные окислители и восстановители.

**Основные понятия.** Окислитель • Восстановитель • Окисление • Восстановление • Степень окисления • Типы окислительно-восстановительных реакций • Факторы, влияющие на ОВР

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие факторы влияют на направление ОВР? Приведите примеры и запишите уравнения реакций.
- 2. Закончите уравнения реакций и укажите, какие из них являются окислительно-восстановительными:  
 $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow$   
 $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$   
 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$   
 $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$
- 3. Какую роль могут играть в окислительно-восстановительных реакциях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ? Приведите уравнения соответствующих реакций.
- 4. Разделите вещества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  на три группы:  
а) вещества, проявляющие только окислительные свойства;

- б) вещества, проявляющие только восстановительные свойства;  
 в) вещества, проявляющие как окислительные, так и восстановительные свойства.
- 5. Определите типы окислительно-восстановительных реакций, расставьте степени окисления атомов элементов и коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель:
- а)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 б)  $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 в)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 г)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \xrightarrow{t} \text{KCl} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 6. Составьте уравнение окислительно-восстановительных реакций:  
 а) окисление меди разбавленной азотной кислотой;  
 б) восстановление дихромата калия сульфитом натрия в кислой среде.
- Учтите, что реакции происходят в водных растворах электролитов.

## § 31. Методы составления уравнений ОВР

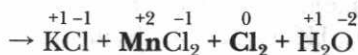
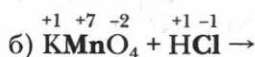
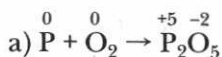
Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используются два метода. С одним из них вы уже знакомы — это *метод электронного баланса*.

### Метод электронного баланса

При использовании этого метода сравнивают степени окисления атомов в исходных веществах и в продуктах реакции. Коэффициенты подбираются на основе *схемы электронного баланса*.

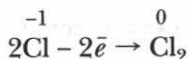
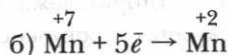
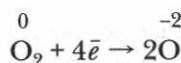
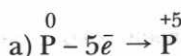
Рассмотрим использование этого метода на примере составления уравнений горения фосфора (а) и взаимодействия перманганата калия с концентрированной соляной кислотой (б).

1. Запишем схемы реакций, вычислим степени окисления элементов и определим элементы, у которых они меняются:

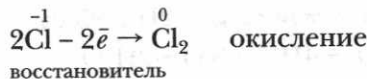
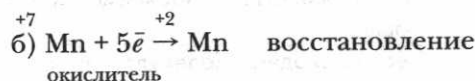
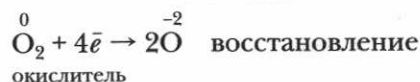
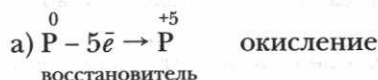




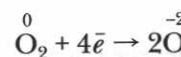
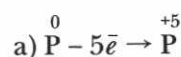
2. Составим схемы, отражающие процессы перехода электронов:



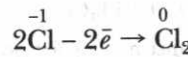
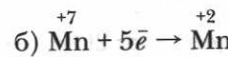
3. Определим, какой из процессов является окислением, а какой — восстановлением; какой элемент является окислителем, а какой — восстановителем:



4. Уравняем число отданных и принятых электронов. Для этого найдем наименьшее общее кратное для числа отданных и числа принятых электронов (в примере (а) — 20, в случае (б) — 10). В результате деления наименьшего общего кратного на число отданных и принятых электронов находим стехиометрические коэффициенты:



$$\left| \begin{array}{c} 4 \\ 20 \\ 5 \end{array} \right|$$



$$\left| \begin{array}{c} 2 \\ 10 \\ 5 \end{array} \right|$$

5. Перенесем коэффициенты в исходную схему (п. 1), преобразуя ее в уравнение реакции:



Перед формулой HCl коэффициент пока не поставлен, так как не все ионы  $\text{Cl}^-$  участвовали в окислительно-восстановительном процессе, часть из них принимала участие в образовании солей. В примере (б) требуется уравнять число атомов элементов, не участвующих в окислительно-восстановительном процессе (K, H, частично Cl). Получаем уравнение:



При правильной расстановке коэффициентов количество атомов кислорода в левой и в правой части уравнения будет одинаково (в случае (б) — 8).

Однако в методе электронного баланса не учитываются реальные частицы, между которыми происходит взаимодействие. Чтобы более полно представить окислительно-восстановительный процесс, используется метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса).

Перечислим **правила**, которые лежат в основе этого метода.

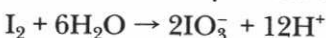
2. Формулы окислителя, восстановителя и продуктов их превращения записываются в виде формул частиц (ионов или молекул), реально существующих в водном растворе с учетом характера среды.

а) если исходная молекула или ион содержит больше атомов кислорода, чем продукт его превращения, то каждый атом кислорода связывается:

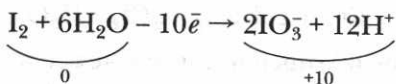
- $$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

- $$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$$

- в кислой и нейтральной средах за счет молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с выделением  $2\text{H}^+$ :



- $$\text{I}_2 + 12\text{OH}^- \rightarrow 2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\underbrace{\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-}_{+3} \rightarrow \underbrace{\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}}_0$$


6. Коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения переносятся в полное уравнение реакции.

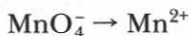
7. Необходимо убедиться, что число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях уравнения реакции.

Алгоритм действий при использовании метода полуреакций рассмотрим на примере окисления нитрита натрия перманганатом калия в кислой среде.

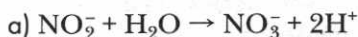
1. Запишем схему реакции:



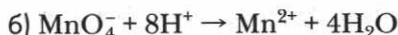
2. Определим ионы, участвующие в окислительно-восстановительном процессе:



3. Составим основу схемы полуреакций окисления и восстановления, уравнив число атомов каждого из элементов в левой и правой частях схемы:

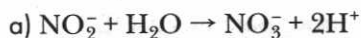


(в кислой среде восполняем недостаток атомов кислорода добавлением молекул воды);

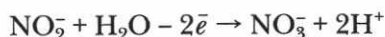


(в кислой среде связываем избыток атомов кислорода добавлением ионов водорода).

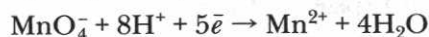
4. Уравниваем суммарный заряд ионов в левой и правой частях схемы, добавляя или отнимая определенное число электронов:



Суммарный заряд в левой части схемы  $-1$ ; в правой части схемы  $+1$ ; таким образом:

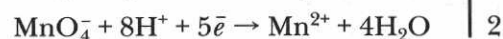
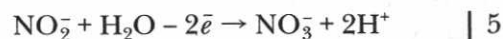


Суммарный заряд в левой части схемы  $+7$ ; в правой части схемы  $+2$ ; таким образом:

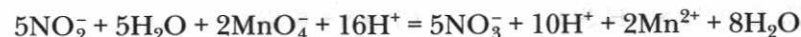


Таким образом, первая схема полуреакции (а) в данном случае отражает процесс окисления, ион  $\text{NO}_2^-$  является восстановителем; вторая схема (б) отражает процесс восстановления,  $\text{MnO}_4^-$  является окислителем.

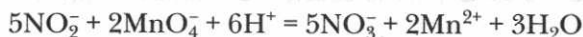
5. Чтобы количество электронов, отданных восстановителем, было равно количеству электронов, принятых окислителем, найдем коэффициенты. Для этого сначала надо найти наименьшее общее кратное чисел, выражающих количество электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления. Затем разделить это наименьшее общее кратное на количество электронов, участвующих в процессе восстановления, — получим коэффициент для окислительного процесса. Аналогично разделим наименьшее общее кратное на количество электронов, участвующих в процессе окисления, — получим коэффициент для восстановительного процесса. В нашем примере находим наименьшее общее кратное 2 и 5 — это 10. Разделив 10 на 2, получим коэффициент для окислительного процесса, равный 5; разделив 10 на 5, получим коэффициент для восстановительного процесса, равный 2. Все это отразим на схеме:



6. Составим общее ионное уравнение, суммируя отдельно левые и правые части схем полуреакций, с учетом найденных коэффициентов:



После приведения подобных членов получим:



7. Составим молекулярное уравнение реакции с учетом найденных нами стехиометрических коэффициентов:



При составлении молекулярного уравнения реакции необходимо уравнивать число ионов, не участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Метод полуреакций позволяет составлять уравнения ОВР без использования понятия **степень окисления**. Преимущество его заключается в том, что в процессе составления схем полуреакций можно определить, какие продукты образуются в результате реакции. Однако этот метод применим только при составлении уравнений реакций, протекающих в растворах, тогда как метод электронного баланса универсален и применим для любых гомогенных и гетерогенных процессов.

**Основные понятия.** Методы составления уравнений ОВР • Метод электронного баланса

#### Вопросы и задания

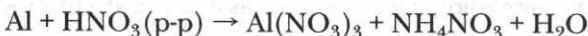
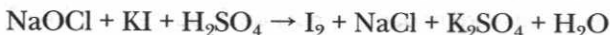
- ▲ 1. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:



- 2. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного или электронно-ионного баланса:



- 3. Электронно-ионным методом подберите коэффициенты в схемах реакций, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



Укажите типы этих реакций.

- 4. Окисление сероводорода водным раствором дихромата калия протекает в кислой среде по схеме:



Какой объем сероводорода (н. у.) прореагирует с 250 мл 0,25 М раствора дихромата калия? Какая масса серы при этом образуется?

## § 32. Химические источники тока

? Каковы закономерности окислительно-восстановительных процессов с участием металлов?

Какие закономерности обобщает электрохимический ряд напряжений металлов?

Как связаны электрические и химические процессы?

Открытие, сделанное на рубеже XVIII и XIX вв. анатомом Луиджи Гальвани, связало электрические и химические явления. В 1791 г. Гальвани опубликовал результаты своих многолетних опытов. Исследуя препараты из мышц лягушек, Гальвани обнаружил, что, если к препарированной мышце лягушки одновременно прикоснуться изделиями из разных металлов, мышца сокращается. И хотя сам Гальвани истолковывал свое открытие неправильно, заслуга его перед наукой огромна.

Простой и гениальный вывод из опытов Гальвани сделал его соотечественник А. Вольта. Вольта заметил, что «лягушка представляет собой электрометр, весьма чувствительный», т. е. играет роль измерительного прибора для электрического тока. Вольта поставил перед собой задачу выяснить происхождение этого тока. Он установил, что металлы «не только прекрасные проводники, но и двигатели электричества».

В 1799 г. Вольта создал источник электрического тока из двух разнородных металлов, разделенных «влажным телом». Однако при использовании только двух разнородных проводников удавалось получить очень незначительное количество электричества. Чтобы получить большее количество электричества, Вольта брал три соприкасающихся между собой проводника из разных металлов и такие тройки многократно накладывал друг на друга. Так впервые был получен *вольтов столб* (рис. 35) — один из источников тока, которые называются *гальваническими элементами*.

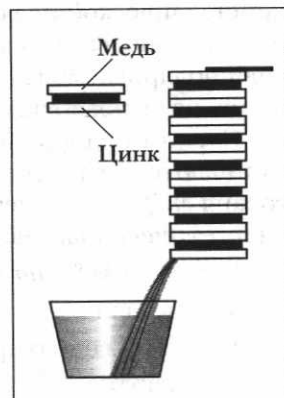


Рис. 35. Вольтов столб

**Гальванический элемент** — это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

■ По одному из способов вольтов столб складывался из большого числа кружков цинка, серебра и влажного картона; серебро вскоре было заменено медью. Кружки располагались в определенном порядке: цинк, серебро, картон, снова цинк, серебро, картон и т. д. Наложённые друг на друга кружки образовывали столб, поэтому такой источник тока называли вольтовым столбом. К двум крайним кружкам, цинковому с одной стороны и серебряному с другой стороны, припаивались проволоочки, которые при соприкосновении или накаливались, или между ними возникала искра. Какие бы формы Вольта ни придавал своему столбу, он убеждался, что два разнородных металла, разделённые «влажным телом», представляют собой новый источник электричества, о котором прежде никто не знал.

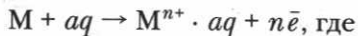
**Механизм взаимодействия металла с полярным растворителем или электролитом.** Для объяснения причин работы гальванического элемента рассмотрим механизм взаимодействия металла с полярным растворителем или с электролитом.

При погружении в полярный растворитель (например, в воду) или в раствор электролита какого-либо металла начинается происходить взаимодействие между твердой фазой (металлом) и жидкой фазой. Такая система называется электродом.

**Электрод** — это система, состоящая из двух контактирующих фаз: материала с электронной проводимостью (металл или полупроводник) и ионного проводника (расплав, раствор электролита или твердый электролит).

Вы помните, что кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов (катионов) и свободных валентных электронов (электронного газа). В отсутствие водного раствора выход катионов металла из кристаллической решетки металла маловероятен, так как этот процесс требует больших энергетических затрат. При погружении металла в водный раствор его соли полярные молекулы воды, взаимодействуя с катионами металлической решетки на ее поверхности, облегчают переход катионов из металла в раствор.

Следует подчеркнуть, что катионы в металлической решетке существенно отличаются от гидратированных катионов этого же металла в растворе. Благодаря *гидратации* переход ионов в раствор (процесс ионизации) становится энергетически выгодным:



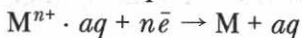
$M$  — металл,

$M^{n+} \cdot aq$  — гидратированный катион металла,

$\bar{e}$  — электрон.

В результате этого процесса поверхность металла заряжается отрицательно, а слой электролита около него — положительно.

Параллельно с процессом ионизации в растворе всегда возможен обратный процесс — осаждение металла (переход катиона с потерей гидратной оболочки на поверхность металла):



По мере перехода катионов в раствор возрастает отрицательный заряд металла и положительный заряд слоя электролита, прилегающего к металлу. Выход положительных ионов металла из отрицательно заряженной поверхности электрода затрудняется под действием электростатических сил притяжения. Они же способствуют обратному процессу: переходу катиона металла с потерей гидратной оболочки из электролита в металл. Когда скорости ионизации и осаждения сравниваются, процесс обмена между металлом и электролитом достигнет состояния равновесия:



Процесс обмена приведет к образованию на границе *металл/электролит двойного электрического слоя*. Схематически образование двойного электрического слоя представлено на рисунке 36.

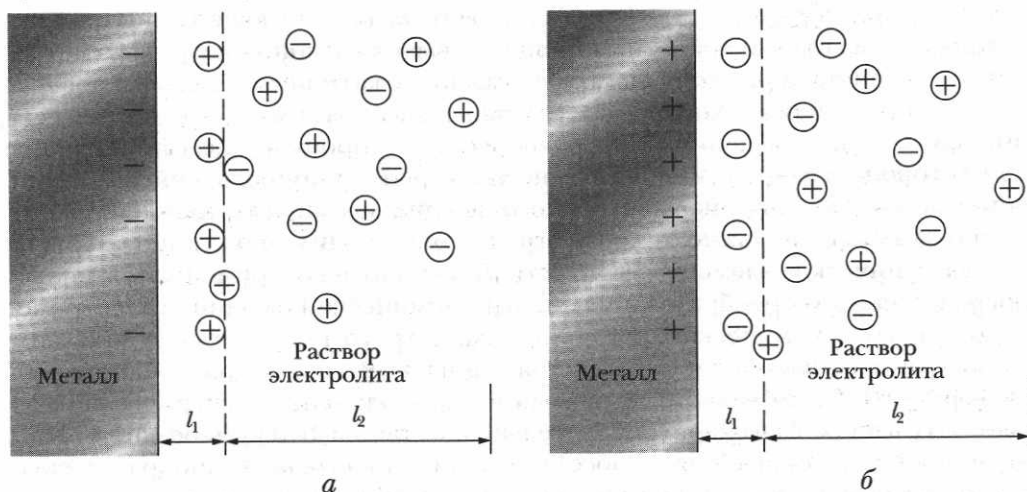


Рис. 36. Образование двойного электрического слоя:

*а* — металл заряжается отрицательно; *б* — металл заряжается положительно

На приведенных диаграммах:  $l_1$  — плотный слой ионов,  $l_2$  — диффузионный слой.

В первом случае уже после перехода в раствор очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается.

Во втором случае катионы будут осаждаться до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение станет невозможным из-за отталкивания одноименных зарядов поверхности металла и его ионов.

Когда имеются два противоположно заряженных тела, говорят, что между ними существует *разность потенциалов*. Такая разность потенциалов устанавливается



ливается и здесь, в двойном электрическом слое на границе *металл/раствор*. Переход ионов из металла в раствор и обратно создает между ними разность потенциалов. Пару *металл/раствор*, как было сказано выше, принято называть электродом. В этом случае потенциал называется *электродным*.

Величина электродного потенциала обусловлена природой металла и электролита. В случае электрода  $\text{Me}|\text{Me}^+$  заряд металлической поверхности зависит прежде всего от прочности металлической решетки и энергии гидратации катионов металла. Если энергия связи катиона металла в решетке меньше, чем энергия гидратации этого катиона, то поверхностный металлический слой заряжается отрицательно. В противном случае, когда энергетические затраты на выход катиона металла из решетки не компенсируются процессом гидратации, более вероятен обратный процесс — потеря гидратированным катионом гидратной оболочки и внедрение его в металлическую решетку, что вызовет положительный заряд металлической поверхности.

Итак, при погружении металла в раствор соответствующего электролита протекают два взаимно обратных процесса: выход катионов металла из металлической кристаллической решетки и осаждение катионов металла на поверхности металла. Через некоторое время устанавливается химическое равновесие, причем степень смещения этого равновесия в сторону процесса осаждения или в сторону выхода катионов из решетки зависит от природы металла. Таким образом, знак и величина электродного потенциала зависят прежде всего от природы металла, а также от концентрации электролита и от температуры.

Гальванические элементы — это устройства, которые применяются для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, химический источник тока. Строго говоря, гальваническим элементом называется система, состоящая из двух электродов, соединенных электролитическим ключом. В гальваническом элементе электрический ток вырабатывается благодаря окислительно-восстановительной реакции. При этом процессы окисления и восстановления пространственно разделены, а переход электронов осуществляется по внешней цепи через электролитический ключ.

**Устройство и работа гальванического элемента.** Существует огромное множество различных гальванических элементов. Рассмотрим механизм работы гальванического элемента на примере медно-цинкового элемента (элемента Даниэля — Якоби).

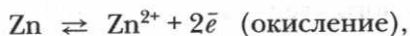
■ История изобретения этого элемента такова. Английский ученый и изобретатель Джон Даниэль (1790–1845) опубликовал в 1836 г. сообщение о том, что им создан стабильный медно-цинковый элемент. В то же самое время талантливый физик и электротехник Борис Семенович Якоби (1801–1874) изобрел гальванический элемент новой конструкции.

Один из вариантов элемента Даниэля — Якоби можно представить так: сосуд, разделенный *пористой перегородкой* (рис. 37). В одном отделении медный

электрод находился в растворе сульфата меди (II), а в другом цинковый электрод в растворе сульфата цинка. Сосуды с сульфатом цинка и меди (II) соединены либо полупроницаемой перегородкой, либо трубкой, заполненной концентрированным раствором хлорида калия. Это так называемый *электролитический мостик*, который служит ионным проводником между двумя сосудами.

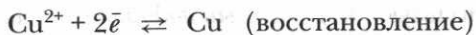
При замыкании цепи элемента начинается направленные движение электронов от цинкового электрода к медному. Перемещение электронов по внешней электрической цепи (электрический ток) обуславливает работу потребителя электрической энергии (свечение электрической лампочки, работу электродвигателя и т. д.). Какие же изменения происходят на электродах в этот момент?

**Окислительно-восстановительные реакции на электродах.** Переход электронов от цинкового электрода приводит к нарушению первоначального равновесия, и электродный потенциал должен был бы измениться. Однако пока существует электрохимическая система  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ , будут сохраняться и все свойства, присущие ей, в том числе и соответствующий электродный потенциал. Несмотря на ушедшие к медному электроду электроны, потенциал цинкового электрода будет поддерживаться за счет протекания процесса:



т. е. за счет разрушения цинка (переход ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в раствор). Этот процесс сопровождается появлением новых зарядов (электронов) на цинке. Таким образом, перемещение электронов во внешнюю цепь компенсируется появлением новых электронов за счет *окисления цинка*. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется **анодом**. Следовательно, в данном гальваническом элементе цинк является анодом.

Электроны, перешедшие по внешней цепи на медь, также должны нарушить первоначальное состояние равновесия. Однако, пока существует электрод  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ , будет поддерживаться и соответствующий потенциал. Это возможно только в том случае, если поступившие к меди электроны израсходуются в ходе процесса, потребляющего электроны. Таким процессом может быть только процесс *восстановления ионов меди*:



Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется **катодом**. Следовательно, в данном гальваническом элементе медь является катодом.

Суммируя анодную (окисление) и катодную (восстановление) реакции, получим уравнение окислительно-восстановительного процесса:

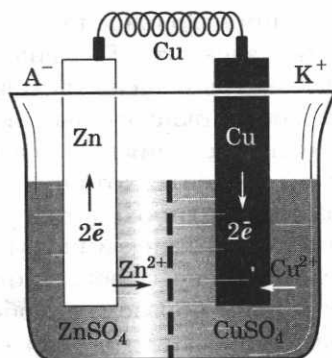


Рис. 37. Схематическое изображение элемента Даниэля — Якоби

самопроизвольное протекание которого и обуславливает работу гальванического элемента. Как видим, это известная окислительно-восстановительная реакция вытеснения активным металлом менее активного из раствора его соли. В любой окислительно-восстановительной реакции процессы восстановления и окисления протекают одновременно и взаимосвязанно. И в гальваническом элементе, хотя процессы окисления и восстановления пространственно разделены (проходят на разных электродах), они взаимозависимы и не могут иметь место вне связи друг с другом: электроны процесса окисления анода участвуют в процессе восстановления на катоде.

Таким образом, в любом химическом источнике электрической энергии электрический ток — это результат самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций на электродах.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой (ЭДС) элемента*. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.

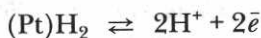
**Проблема.** Как количественно охарактеризовать величину электродного потенциала?

Метода непосредственного экспериментального измерения *разности потенциалов*  $\Delta E$  в системе *металл/раствор* не существует. Введение в данную систему электродов для измерения  $\Delta E$  привело бы к возникновению некоторых дополнительных разностей потенциалов между введенным электродом и металлом, а также, что более существенно, между другим введенным электродом и раствором (образование еще одного двойного электрического слоя!). Это сильно исказило бы результаты измерений. Однако можно определить относительную величину разности потенциалов *металл/раствор*, сравнив ее с разностью потенциалов в какой-либо другой системе *электрод/раствор* (электрод сравнения). Для этого надо составить гальванический элемент из исследуемого электрода и электрода сравнения и измерить ЭДС (электродвижущую силу) такого элемента; эта ЭДС равна разности скачков электродных потенциалов в двойном электрическом слое для двух электродов.

Существуют металлы, отличающиеся высокой химической стойкостью (платина, золото и др.), которые практически не могут посылать свои ионы в раствор. Подобные электроды называют *инертными*. Однако такие металлы могут адсорбировать молекулы, атомы и ионы других веществ. Так, например, платина адсорбирует на своей поверхности многие газы и, в частности, водород.

В качестве электрода сравнения используют *нормальный водородный электрод*, представляющий собой погруженную в стандартный раствор серной кислоты платиновую пластинку, покрытую тонкодисперсной платиной (платиновая чернь), непрерывно насыщаемую водородом под давлением, равным нормальному атмосферному ( $1,0^{13} \cdot 10^5$  Па). Обычно для насыщения поверхности платины водород продувается через электролит так, чтобы пузырьки газа омывали электрод. Стандартным раствором серной кислоты является рас-

твор, в котором концентрация водородных ионов  $c(\text{H}^+) = 1$  моль/л. При каталитическом действии платиновой черни на поверхности такого электрода устанавливается равновесие:



Скачок потенциала отвечает установлению равновесия между катионами  $\text{H}^+$  и газом  $\text{H}_2$  посредством платиновой поверхности, адсорбирующей водород. На границе *металл/раствор* возникает разность потенциалов, которая принята равной нулю. В действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

Схематически прибор для определения электродного потенциала металла изображен на рисунке 38.

За условную величину, характеризующую потенциал рассматриваемого электрода, принимают ЭДС гальванического элемента, составленного из этого электрода и нормального водородного электрода. Эту величину называют электродным потенциалом данного электрода. Электродному потенциалу присвоен знак, одинаковый со знаком заряда этого электрода по отношению к нормальному водородному электроду.

Таким образом, электродный потенциал данного электрода  $E^0$  — это величина, равная его потенциалу по отношению к нормальному водородному электроду.

Нормальным (стандартным) потенциалом данного электрода называется электродный потенциал, когда концентрация ионов, которыми определяется электродный процесс, равна 1. Нормальные электродные потенциалы при стандартных условиях, расположенные в порядке возрастания образуют *ряд стандартных электродных потенциалов*.

Нормальные электродные потенциалы при стандартных условиях для некоторых электродов приведены в таблице 20. Обратите внимание, что нормальный электродный потенциал зависит не только от вида материала, но и от величины заряда его ионов в растворе. Например, электродные потенциалы  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}$  будут различные.

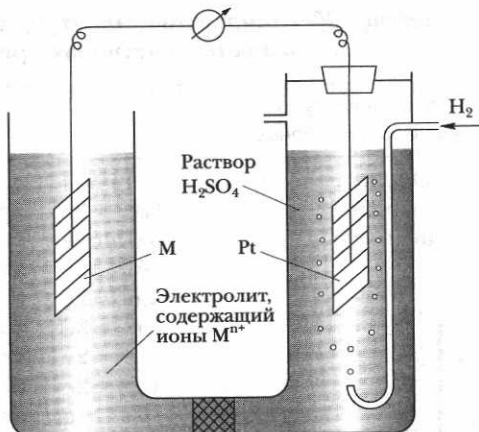


Рис. 38. Электролитическая ячейка, служащая для изменения электродных потенциалов

**Таблица 20. Стандартные электродные потенциалы  
в водных растворах при 25 °C ( $T = 298 \text{ K}$ )**

Окисленная форма акцептор электронов	+ $n\bar{e}$		Восстановленная форма донор электронов	$E^0, \text{В}$
Очень слабый окислитель	$\text{Li}^+ + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}$	-3,05
	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}$	-2,87
	$\text{Na}^+ + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}$	-2,71
	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}$	-1,66
	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}$	-0,76
	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cr}$	-0,74
	$\text{S} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}^{2-}$	-0,45
	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}$	-0,44
	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cr}^{2+}$	-0,41
	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cd}$	-0,40
	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ni}$	-0,25
	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sn}$	-0,14
	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}$	-0,13
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2$	0,0
	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
Сильный окислитель	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sn}^{2+}$	+0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}$	+0,34
	$\text{I}_2 + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{I}^-$	+0,54
	$\text{MnO}_4^- + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,60
	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+}$	+0,77
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Hg}$	+0,80
	$\text{Ag}^+ + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}$	+0,80
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Hg}$	+0,85
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Br}^-$	+1,07
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{Cl}^-$	+1,36
	$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,49
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
	$\text{F}_2 + 2\bar{e}$	$\rightleftharpoons$	$2\text{F}^-$	+2,87

Усиление электроакцепторной способности  
окисленной формы

Усиление электронодонорной способности  
восстановленной формы

**Направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.** Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решать вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.

Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного полюса элемента к положительному, т. е. от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением. Но это означает, что первая из этих систем будет выступать в качестве восстановителя, а вторая — в качестве окислителя. Следовательно, в гальваническом элементе окислительно-восстановительная реакция может самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается. При непосредственном взаимодействии веществ возможное направление реакции будет, конечно, таким же, как и при ее осуществлении в гальваническом элементе.

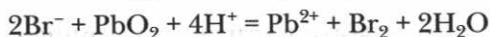
Если окислитель и восстановитель расположены далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление реакции практически полностью определяется их взаимным положением в этом ряду. Например, цинк ( $E^0 = -0,763$  В) будет вытеснять медь ( $E^0 = +0,337$  В) из водного раствора ее соли при любой практически осуществимой концентрации этого раствора. Если же величины  $E^0$  для окислителя и восстановителя близки друг к другу, то при решении вопроса о направлении самопроизвольного протекания реакции необходимо учитывать влияние на электродные потенциалы также и концентраций соответствующих веществ.

На форзаце учебника приведен ряд стандартных электродных потенциалов для различных электрохимических систем. Сопоставляя их друг с другом, можно решить вопрос о самопроизвольном протекании большого числа окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях.

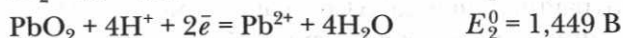
**Пример.** Установить направление возможного протекания реакции:



Запишем уравнение реакции в ионно-молекулярной форме:



На форзаце учебника находим стандартные электродные потенциалы электрохимических систем, участвующих в реакции:



Окислителем всегда служит электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала. Поскольку здесь  $E_2^0$  значительно больше, чем  $E_1^0$ , то бромид-ион будет служить восстановителем и окисляется диоксидом свинца: при стандартных условиях реакция будет самопроизвольно протекать в сторону образования брома и нитрата свинца (II).

Чем дальше находится та или иная система в ряду стандартных потенциалов, т. е. чем больше ее стандартный потенциал, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма. И, наоборот, чем раньше расположена система в ряду, т. е. чем меньше значение  $E^0$ , тем более сильный восстанови-



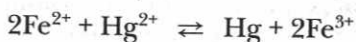
тель ее восстановленная форма. Среди окисленных форм конца ряда стандартных электродных потенциалов мы видим такие сильные окислители, как фтор, пероксид водорода, перманганат-ион. Самые сильные восстановители — восстановленные формы систем начала ряда стандартных электродных потенциалов: щелочные и щелочноземельные металлы.

При протекании окислительно-восстановительных реакций концентрации исходных веществ падают, а продуктов реакции — возрастают. Это приводит к изменению величин потенциалов обеих полуреакций: электродный потенциал окислителя падает, а восстановителя — возрастает. Когда потенциалы обоих процессов становятся равными друг другу, реакция заканчивается — наступает состояние химического равновесия.

**Основные понятия.** Гальванический элемент • Химические источники тока • Двойной электрический слой • Электрод • Анод • Катод • Электродный потенциал • Нормальный водородный электрод • Стандартный электродный потенциал • Ряд стандартных электродных потенциалов

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое гальванический элемент? Приведите примеры гальванических элементов.
- ▲ 2. Опишите устройство элемента Даниэля — Якоби. За счет каких процессов он работает?
- 3. Почему невозможно непосредственно измерить электродный потенциал на границе *металл/раствор*? Каким образом количественно характеризуют электродные потенциалы электродов?
- 4. Что такое нормальный водородный электрод? Изобразите соответствующую схему. Какие реакции происходят в стандартном водородном электроде?
- 5. Какова функция электролитического мостика в гальваническом элементе? Будет ли работать гальванический элемент без электролитического мостика?
- 6. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cd}^{2+}$  равны 1 моль/л. Напишите уравнения реакции, протекающей при работе данного гальванического элемента. Составьте схему гальванического элемента.
- 7. Используя ряд стандартных электродных потенциалов, предскажите направление самопроизвольного осуществления процесса:



- \* 8. К химическим источникам тока, кроме гальванических элементов, относят также аккумуляторы и топливные элементы. Используя дополнительную литературу, напишите реферат о химических источниках тока.



## § 33. Электролиз как электрохимический процесс

- ? Какой процесс называется электролизом?  
Какой электрод называется катодом, какой — анодом?  
Какие процессы протекают на катоде, на аноде?  
Чем отличается электролиз расплавов от электролиза водных растворов?

Много химических реакций, имеющих важное практическое значение, происходит в водных растворах электролитов.

В природе и технике большое значение имеют окислительно-восстановительные процессы, которые либо протекают за счет электрической энергии внешнего источника (электролиз), либо сопровождаются возникновением электрического тока (реакции в гальванических элементах, коррозия).

**Совокупность окислительно-восстановительных реакций, протекающих под действием постоянного электрического тока на электродах, погруженных в раствор или расплав электролита, называют электролизом.**

Во всех электрохимических реакциях процессы окисления и восстановления протекают на *разных электродах*: на аноде — процесс окисления, на катоде — процесс восстановления.

Электролиз — это разложение вещества-электролита электрическим током. При электролизе *катод* ( $K^-$ ) — электрод, соединенный с отрицательным полюсом источника постоянного тока, а *анод* ( $A^+$ ) — соединен с положительным полюсом этого источника.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую энергию. Под действием электрического поля катионы притягиваются к катоду, принимают от него электроны, т. е. *восстанавливаются*. Анионы же притягиваются к аноду, отдают ему электроны, т. е. *окисляются*.

На окислительно-восстановительные процессы, протекающие при электролизе, влияют различные факторы:

- природа электролита и растворителя;
- материал электродов;
- режим электролиза (напряжение, сила тока, температура).

Устройство для электролиза называется в зависимости от размера *электролизером* или *электролитической ячейкой* — это сосуд с раствором или расплавом электролита и опущенными в него электродами из металла или графита (рис. 39).

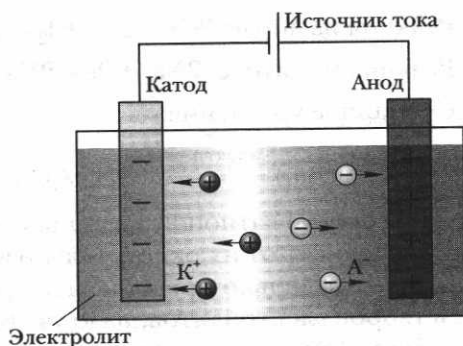


Рис. 39. Схема электролитической ячейки

К электродам подводят ток от внешнего источника постоянного тока. Катод отдает электроны частицам вещества в электролите и восстанавливает их. Анод отбирает электроны от частиц в электролите, окисляя их.

На эффективность электролиза влияет материал анода, а именно его способность участвовать в процессе окисления. В зависимости от активности материала аноды подразделяют:

- 1) на *активные* — материал анода легко окисляется (например, Fe, Zn, Cu);
- 2) *инертные (пассивные)* — материал анода не окисляется (например, графит, платина); на инертном аноде окисляются анионы электролита.

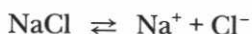
Различают два типа электролиза — электролиз *раствора* электролита и электролиз *расплава* электролита.

При электролизе растворов электролитов в окислительно-восстановительных реакциях, происходящих на электродах, принимают участие ионы электролита, молекулы воды, продукты диссоциации воды  $H^+$  и  $OH^-$ .

В электролизе расплава электролита участвуют только его ионы.

### Пример 1

Составить схему электролиза расплава хлорида натрия.



Реакция на аноде:  $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$  (окисление)

Реакция на катоде:  $2Na^+ + 2\bar{e} = 2Na$  (восстановление)

Суммарное уравнение:



Способности катионов восстанавливаться на катоде, а анионов окисляться на аноде зависят от их окислительно-восстановительных свойств.

Чтобы правильно представлять процессы, происходящие при электролизе растворов электролитов, надо учитывать следующие закономерности.

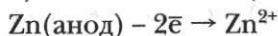
**1. На катоде** восстанавливающийся продукт зависит от положения металла в ряду стандартных электродных потенциалов:

Li Rb K Ba Ca Na Mg	Mn Zn Cr Fe Co Pb H	Cu Hg Ag Pt Au
Восстанавливаются молекулы воды или катионы $H^+$ : $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 \uparrow + 2OH^-$ или $2H^+ + 2\bar{e} = H_2 \uparrow$	Восстанавливается металл и частично катионы $H^+$ : $Me^{z+} + z\bar{e} = Me$ $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 \uparrow + 2OH^-$ $2H^+ + 2\bar{e} = H_2 \uparrow$	Восстанавливается только металл: $Me^{z+} + z\bar{e} = Me$

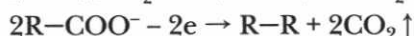
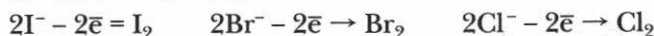
**2. На аноде** получающийся продукт зависит как от материала анода, так и от природы анода:

а) инертный анод (Pt, C) — окисляются  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  (анионы бескислородных кислот) или кислород воды, если в растворе есть анионы кислородсодержащих кислот ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ );

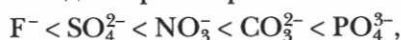
б) активный анод (Cu, Ag, Ni, Zn) — анод растворяется, например:



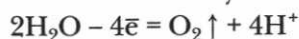
В водных растворах *окисляются* анионы:



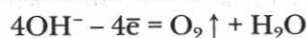
В водных растворах *не окисляются* анионы:



а окисляются молекулы воды:

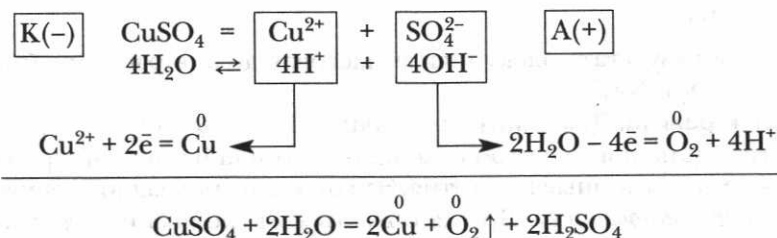


или анионы  $\text{OH}^-$ :



### Пример 2

Составьте схему электролиза водного раствора сульфата меди.



### Пример 3

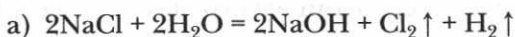
Укажите, у каких веществ увеличивается массовая доля в растворе в результате электролиза (с инертным анодом):

- 1) NaCl;    2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;    3) NaF;    4)  $\text{CuSO}_4$ .

Для выбора верного ответа необходимо помнить:

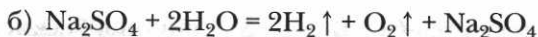
- катионы металлов в ряду напряжения до алюминия включительно на катоде не восстанавливаются, а восстанавливаются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- анионы оксокислот, а также анионы  $\text{F}_2$  на аноде не окисляются, а окисляются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Поэтому уравнения электролиза предложенных в вопросе солей будут иметь вид:



Катод:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ;  $\text{Na}^+$  — не восстанавливается.

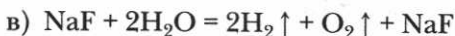
Анод:  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$



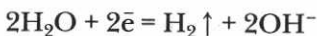
Катод:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ ;  $\text{Na}^+$  — не восстанавливается.

Анод:  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  — не окисляется.

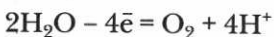
Как видно из уравнения реакции электролиза,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не участвует в электродных процессах, следовательно, масса этого вещества остается неизменной, а поскольку масса  $\text{H}_2\text{O}$  за счет электролиза уменьшается, то  $\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4)$  увеличивается.



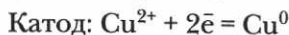
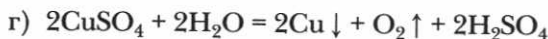
Катод  $\text{Na}^+$  — не восстанавливается.



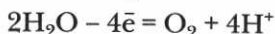
Анод  $\text{F}^-$  — не окисляется.



Аналогично пояснению в пункте (б)  $\omega(\text{NaF})$  будет также увеличиваться.



Анод:  $\text{SO}_4^{2-}$  — не окисляется.



Таким образом, в результате электролиза массовая доля в растворе будет увеличиваться у  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaF}$ .

**Применение электролиза.** Для защиты металлических изделий от коррозии на их поверхности с помощью электролиза наносят тончайший слой другого металла или делают многослойные покрытия. Эта отрасль прикладной электрохимии называется *гальваностегией*. Другая область электрохимии — *гальванопластика* — это получение точных металлических копий с различных предметов. Электролиз используется также для получения многих металлов — щелочных, щелочноземельных, алюминия, лантаноидов и др., а также для очистки некоторых металлов от примесей.

**Основные понятия.** Электролиз • Электролиз растворов и расплавов

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Напишите схемы, которые будут протекать при электролизе расплава и раствора хлорида натрия с инертными электродами. Объясните различия процессов.
- 2. Какие процессы будут происходить при электролизе водного раствора нитрата меди (II) с инертными электродами и с медным (растворимым) анодом?
- 3. Имеется раствор смеси солей: нитрата серебра, нитрата калия и нитрата марганца (II). Какие вещества и в какой последователь-

ности будут выделяться на электродах при электролизе этого раствора?

- 4. При электролизе водного раствора нитрата серебра с инертными электродами на аноде выделилось 5,6 л (н. у.) кислорода. Определите молярную концентрацию исходного раствора, если его объем 2 л.
- 5. В 400 г воды растворили 46,8 г хлорида натрия. Через полученный раствор пропустили постоянный электрический ток, в результате чего собрали 2,24 л (н. у.) хлора. Определите массовую долю хлорида натрия в растворе после электролиза.

## § 34. Коррозия металлов и способы защиты от нее

- ? Какой процесс называется коррозией?  
Какие виды коррозии вам известны?  
Какие существуют способы защиты от коррозии?

Поверхность изделий из большинства металлов при контакте с окружающей средой подвергается химическому воздействию и разрушению — **коррозии** (лат. *corrosio* — «разъедание»). Причиной этого явления является способность некоторых металлов и их сплавов вступать в окислительно-восстановительные реакции с веществами окружающей среды. Как и электролиз, коррозия относится к электрохимическим процессам. Коррозия является причиной огромных потерь металлов и их сплавов, поэтому борьба с нею — важная мировая проблема человечества.

В зависимости от характера воздействия различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

В агрессивных средах, не проводящих электрический ток, например газах, при высоких температурах обычно развивается **химическая коррозия**. Она возникает в случаях, когда *металл или его сплав непосредственно взаимодействует с сухими агрессивными газами, жидкостями — не электролитами, а также некоторыми твердыми веществами*. Суть ее — в непосредственном окислении металла веществами окружающей среды.

Так, железо при нагревании соединяется с кислородом воздуха и образуются оксиды (окалины). При окислении воздухом некоторых металлов (Al, Cu, Ni, и др.) на их поверхности образуется оксидная пленка, защищающая их от дальнейшей коррозии. Некоторые металлы (Fe, Cr, Ti и др.) специально пассивируют, т. е. наращивают на их поверхности плотную защитную пленку. Химическая коррозия встречается, например, на химических производствах (при контакте металлов с кислородом, галогенами, оксидами азота и другими окислителями), при зубопротезировании (в основном при изготовлении и починке протезов) и т. д.

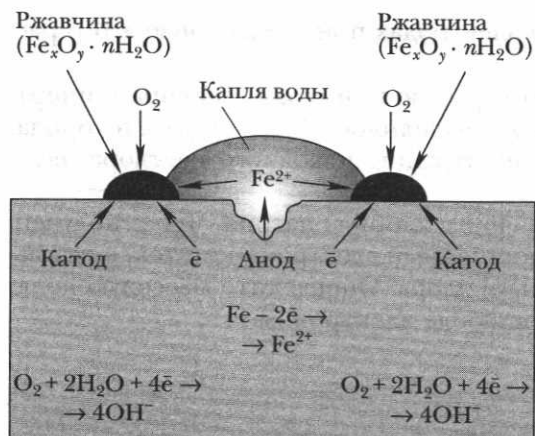
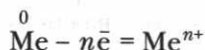


Рис. 40. Атмосферная коррозия железа

скими деформациями и напряжениями. Электрохимическая коррозия может протекать: а) в электролитах — в водных растворах солей, кислот, щелочей, в морской воде; б) в атмосфере любого влажного газа; в) в почве.

**Анодом** при коррозии являются те участки металлической поверхности, которые содержат включения более активного металла, дефекты кристаллической решетки или испытывают повышенные механические напряжения. На аноде происходит окисление металла, в результате чего его катионы переходят в раствор:

Анод(–):

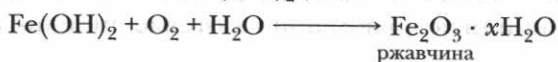
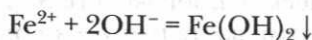


**Катодом** служат те участки поверхности металла, которые содержат включения менее активного металла, неметаллические примеси и загрязнения или ненапряженные, недеформированные участки металлической поверхности. На катодных участках всегда происходит восстановление компонентов окружающей среды. Например:

- в нейтральной среде в присутствии кислорода:  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$
- в кислой среде:  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$
- в кислой среде в присутствии кислорода:  $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, разрушение металла за счет его окисления происходит на анодных участках.

Схема атмосферной коррозии представлена на рисунке 40. Образование ржавчины отражают уравнения:



**Электрохимическая коррозия** характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает *анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя вследствие возникновения в металле локальных микрогальванических пар*, которые возникают из-за неоднородности металлов и их сплавов. Неоднородность металлов и сплавов обусловлена различными причинами: наличием металлических и неметаллических примесей, механиче-

Суммарно процесс можно выразить уравнением:



Наиболее устойчивы к коррозии благородные металлы (Au, Pt).

Электрохимическая коррозия металлов усиливается при наличии в воде не только растворенного кислорода, но также солей и кислот, которые увеличивают скорость восстановления компонентов среды. Кислая среда способствует растворению продуктов коррозии, а это в свою очередь активизирует катодные процессы, а следовательно, и скорость разрушения металла на аноде.

**Способы защиты.** Все способы защиты от коррозии металлов подразделяются на две большие группы: *неэлектрохимические* (легирование металлов, защитные покрытия, введение ингибиторов, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование) и *электрохимические* (протекторная защита, катодная защита, анодная защита).

**Легирование металлов** — это эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов, при котором в состав сплавов вводят компоненты, вызывающие пассивность металла, например хром, никель, вольфрам и др. Например, в состав нержавеющей стали добавляют хром ( $\approx 12\%$  по массе).

**Защитные покрытия** — это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл. Материалами для *металлических защитных покрытий* могут быть как чистые металлы (цинк, кадмий, алюминий, никель, медь, хром, серебро и др.), так и их сплавы (бронза, латунь и др.). *Неметаллические защитные покрытия* могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие этих покрытий сводится к изоляции металла от окружающей среды. В качестве неорганических покрытий применяют неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора и т. д. К органическим относятся лакокрасочные покрытия, покрытия смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

**Изменение свойств коррозионной среды** связано со снижением концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении, например деаэрация (уменьшение концентрации кислорода), снижение концентрации ионов водорода, т. е. повышение pH (подщелачивание).

**Рациональное конструирование изделий** заключается в уменьшении числа опасных, с точки зрения коррозии, участков — сварных швов, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов, а также в специальной защите этих участков от коррозии.

**Введение ингибиторов** заключается в обработке среды или упаковки для металлических изделий веществами, тормозящими коррозию (например, техническими маслами).

Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса и осуществляется несколькими способами. Один из них — присоединение к защищаемой конструкции металла про-



тектора (от лат. *protector* — «защитник») из более активного металла (например, присоединение слитков цинка или магния к корпусам судов, трубопроводов). В воде или во влажной почве протектор становится анодом и подвергается коррозии вместо защищаемого металла. Катодная защита состоит в том, что металл покрывают другим металлом, менее активным, чем защищаемый. Например, луженое железо — это железо, покрытое оловом. Олово имеет плотную оксидную пленку, устойчивую к кислороду и воде, поэтому эффективно защищает железо. Однако при механическом повреждении оловянного покрытия железо как более активный металл становится анодом, окисляется и разрушается. Анодная защита — это покрытие защищаемого изделия более активным металлом, чем основной. Например, оцинкованное железо, в котором роль анода выполняет цинк. Именно он в агрессивной среде окисляется и разрушается. Железо не подвергается коррозии до тех пор, пока весь цинк не окислится.

**Основные понятия.** Коррозия (химическая, электрохимическая)

• Способы защиты от коррозии

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. В каких случаях развивается химическая коррозия? Приведите примеры.
- ▲ 2. Как протекает электрохимическая коррозия? Приведите примеры.
- 3. Заполните следующую таблицу:

Методы защиты от коррозии	Принцип действия	Область применения

- \* 4. Оформите реферат, посвященный проблеме сохранения памятников от воздействия внешней среды.

#### Развитие теорий о кислотах и основаниях

(Дополнительный материал к главе 7)

Рассмотрим кратко эволюцию взглядов на природу растворов и в их рамках — природу и взаимодействия кислот и оснований.

Термины *кислота* и *основание* сформировались еще в XVII в., однако по ходу развития науки их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Длительное время кислоты и основания рассматривались с позиций **водородной теории**, утвердившейся в середине XIX в., в установлении которой ведущая роль принадлежала известному немецкому ученому Ю. Либиху.

К концу XIX в. накапливается значительный материал об электролитах и их электропроводности, изменивший взгляды на водные растворы, на свойства кислот и оснований. Исследования области разбавленных растворов Я. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В. Оствальда и других ученых заложили фундамент новой теории растворов.

Представление Г. Гельмгольца о том, что в водных растворах электролиты распадаются на свободные ионы, было затем развито и экспериментально подтверждено работами С. Аррениуса, который ввел в теорию электролитов понятие о степени диссоциации, четко сформулировал положения **теории электролитической диссоциации** (1887 г.). В развитие этой теории большой вклад внес и В. Оствальд, который ввел понятие о константе диссоциации (1888 г.), установил **закон разведения**, связавший числовые значения степени и константы диссоциации с концентрацией растворов.

Лишь после появления теории электролитической диссоциации на ее основе сформировалась первая научная **ионная теория кислот и оснований** (В. Оствальд, С. Аррениус, 1890 г.). Согласно этой теории кислоты — это водородсодержащие соединения, способные при электролитической диссоциации выступать в роли источника ионов  $H^+$ , а основания рассматривались как источник ионов гидроксида ( $OH^-$ ). С учетом таких представлений, кислотами и основаниями являются только вещества, которые диссоциируют с образованием тех же ионов, что и вода. С этих же позиций В. Оствальд в 1899 г. рассмотрел и реакцию нейтрализации, которую свел к взаимодействию ионов водорода и гидроксида:  $H^+ + OH^- = H_2O + 57,3 \text{ кДж}$ , без учета, что такое количество тепла выделяется только при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями. Простота исходных положений теории электролитической диссоциации и основанной на ней теории кислот и оснований сделали ее широко признанной. Однако главным недостатком этой теории была механистическая трактовка процесса диссоциации, исключавшая активную роль воды в этом процессе, а также справедливость ее лишь по отношению к слабым электролитам. Русские ученые И.А. Каблуков, В.А. Кистяковский, Л.В. Писаржевский и другие нашли путь к объединению этих теорий, отразили их единство. И.А. Каблуков также предположил существование гидратированных ионов.

Недочеты теории С. Аррениуса явились причиной появления **электростатической теории** Дебая — Гюккеля — Онгазера (1923–1925 гг.), которая объясняла поведение сильных электролитов в растворах.

Важной вехой в развитии взглядов на кислоты и основания явилось сформулированное А. Ганчем в 1917–1927 гг. понятие об **амфотерности**. Вы уже знакомились с этим явлением на примере оксидов и гидроксидов алюминия, цинка, марганца, аминокислот. У многих из вас могло сложиться впечатление, что амфотерность является индивидуальным проявлением свойств немногих соединений. На самом деле это не так. Как выяснилось, соединений, проявляющих амфотерность, очень много. Это свойство присуще даже сильным кислотам по отношению к другим сильным кислотам, о чем мы говорили, обсуждая протолитическую теорию.

Широкое исследование неводных растворов, развернувшееся в дальнейшем, позволило установить, что кислоты и основания проявляют свои свойства не только в водных, но и в неводных растворителях, обладающих амфотерностью и, вследствие этого, собственной ионизацией.

Теория электролитической диссоциации, границы которой замыкались лишь водными растворами электролитов, не могла объяснить и процессы, имеющие место в неводных растворах. Потребовалось создание новых, более широких и универсальных, теорий, объясняющих природу растворов. В 1923 г. одновременно были созданы две такие теории: **протонная теория кислот и оснований, или теория протолитического равновесия**, Й. Брэнстеда и Т. Лоури и **электронная теория кислот и оснований** Г. Льюиса.

Напомним, что согласно **протонной, или протолитической, теории кислот и оснований Брэнстеда — Лоури** кислоты — это вещества, способные отщеплять, отдавать протон (доноры протонов):  $\text{кислота} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{основание}$ , а основания — это вещества, присоединяющие протон (акцепторы протонов):  $\text{основание} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{кислота}$ .

Протонная теория Брэнстеда — Лоури сохранила представление об ионе водорода (протоне) как носителе кислотных свойств, но значительно расширила класс оснований. Такой подход известен в органической химии как брэнстедовская кислотность и основность органических соединений:  $\text{кислота (протон)} + \text{основание}$ .

Согласно этой теории связь между кислотами и основаниями проявляется в кислотно-основном взаимодействии, которое представляет собой двойное равновесие (сопряжение). Сущность его можно выразить следующей схемой:



Сущность этого взаимодействия состоит в передаче протона от кислоты к основанию, которое превращается в другую кислоту, а кислота — в основание, что обусловлено их сопряженностью друг с другом. Чтобы отразить особую роль протона в этом процессе, кислоты и основания носят название **протолиты**, а реакция между ними — **протолитическое равновесие**.

Теория протолитического кислотно-основного равновесия исключила солеобразование как основной признак этого процесса, перевела его в разряд частных случаев. Процесс отрыва протона и его присоединение другим партнером по взаимодействию проиллюстрируем еще одним примером. Рассмотрим процесс растворения серной кислоты в воде. Серная кислота отдает протон основанию, роль которого выполняет вода, при этом образуются новая кислота (ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и новое основание ( $\text{HSO}_4^-$ ). Они называются соответственно сопряженной кислотой и сопряженным основанием. С переходом протона взаимодействующие соединения поменялись ролями: серная кислота превратилась в сопряженное основание, а вода (основание) — в сопряженную кислоту  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Согласно данной теории растворитель является составной частью системы протолитического равновесия, где, в зависимости от партнера, он может играть роль и основания, и кислоты.

Так, вода как слабая кислота и слабое основание, теряя или присоединяя протон, превращается в сопряженное сильное основание ( $\text{OH}^-$ ) или сопряженную сильную кислоту ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Кислотно-основные равновесия смещены в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Поэтому в схеме автопротолиза воды равновесие практически полностью смещено в сторону неионизированной формы.

Схема кислотно-основного взаимодействия у Брёнстеда является более общей, чем у Аррениуса. В ее основе лежат более широкие представления о диссоциации кислот. Она существенно расширила класс оснований, включив в них и вещества, не содержащие группу —ОН. Выводы этой теории подтверждены практикой и применимы к любым полярным растворителям.

Согласно **теории кислот и оснований Г. Льюиса** кислотные и основные свойства органических соединений оцениваются по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи. Атом, принимающий электронную пару, является акцептором электронов, а соединение, содержащее такой атом, следует отнести к кислотам. Атом, предоставляющий электронную пару, является донором электронов, а соединение, содержащее такой атом, — основанием.

Кислотами, по Льюису, могут быть атом, молекула или катион: протон, галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы, галогениды переходных металлов —  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ , катионы металлов, серный ангидрид —  $\text{SO}_3$ , карбокатионы. К основаниям, по Льюису, относятся амины ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ), спирты  $\text{ROH}$ , простые эфиры  $\text{ROR}$ , тиолы  $\text{RSH}$ , тиоэфиры  $\text{RSR}$ , анионы, соединения, содержащие  $\pi$ -связи (в том числе ароматические и гетероциклические соединения).

При взаимодействии кислот и оснований, по Льюису, образуются донорно-акцепторные (кислотно-основные) комплексы самой различной природы.

По сравнению с протолитической теорией Брёнстеда — Лоури теория Льюиса имеет более общий характер и охватывает больший круг конкретных объектов. Теория же Брёнстеда — Лоури характеризуется более строгим учетом количественных характеристик кислотности и основности.

Для анализа и определения сходства и различия между представленными теориями кислотно-основного взаимодействия полезно сделать следующее обобщение (табл. 21).

**Таблица 21. Сравнение основных теорий кислотно-основного взаимодействия**

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Содержит $\text{H}^+$	Содержит $\text{OH}^-$
Брёнстеда — Лоури	Донор протонов	Акцептор протонов
Льюиса	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары

## Выводы

1. Электролиты — это сложные вещества с ионной и сильнополярной связью, водные растворы которых проводят электрический ток. В отличие от металлов — проводников I рода, электролиты — проводники II рода, где носители зарядов — ионы.
2. Электролитическая диссоциация — это распад электролитов в воде на ионы под действием ее полярных молекул. Ее суть отражают уравнения диссоциации.
3. Наиболее легко процесс диссоциации происходит у ионных соединений, где под действием диполей воды кристалл разрушается, а его ионы переходят в раствор и гидратируются. У ковалентных соединений этот процесс сложнее: он проходит стадии гидратации и ионизации молекул и гидратации образовавшихся ионов.
4. По степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Диссоциация слабых электролитов — процесс обратимый.
5. Вода — слабый электролит. Важными характеристиками являются ионное произведение воды и водородный показатель. Кислотность среды характеризуется с помощью  $pH$  — водородного показателя (кислая среда —  $pH < 7$ , нейтральная —  $pH = 7$ , щелочная —  $pH > 7$ ). Для определения кислотности среды служат индикаторы.
6. В водных растворах для электролитов характерны реакции ионного обмена (в т. ч. гидролиз) и окислительно-восстановительные (в т. ч. электролиз). Реакции ионного обмена необратимы, если часть ионов связывается и удаляется из сферы реакции (образование осадка, газа, малодиссоциирующих соединений).
7. Теория электролитической диссоциации объясняет только свойства растворов и расплавов электролитов. Более общей теорией растворов является теория протолитического равновесия. Она рассматривает процессы переноса протона от кислоты (как донора  $H^+$ ) к основанию (акцептору  $H^+$ ) и охватывает широкий спектр кислотно-основных взаимодействий как в растворах, так и в неводных полярных растворителях.

## Предметный указатель

- Аллотропия 73  
Аллотропные видоизменения (модификации) 73  
Атомно-молекулярное учение 6  
Атомная орбиталь 14  
Валентность 53  
Вещество 5, 52, 63, 79  
Внутренняя энергия 99  
Водородная связь 60  
Водородный показатель 157  
Восстановление 170  
Восстановители 170, 172  
Гальванический элемент 181  
Гибридизация атомных орбиталей 57  
Гидролиз 161, 167  
Дисперсия системы 81  
Закон Авогадро 10  
Закон объемных отношений газов 10  
Закон постоянства состава 10  
Закон сохранения массы 10  
Изомерия 75  
Изомеры 75  
Изотопы 7  
Ионное произведение воды 157  
Ионная связь 59  
Ионная химическая связь 59  
Истинный раствор 84  
Катализ 130  
Катализаторы 130, 174  
Каталитические яды 130  
Квантовые числа (главное, побочное, магнитное, спиновое) 15  
Ковалентная связь 54, 59  
Количество вещества 8  
Комплексные (координационные) соединения 70  
Кинетический закон действующих масс 127  
Концентрация растворенного вещества 85, 136  
Коррозия 195  
Кристаллическая решетка 64  
Массовая доля растворенного вещества 86  
Массовое число 5  
Металлическая связь 60  
Метод 27  
Методология 27  
Моделирование 40, 43  
Модель 41, 94  
Молекула 5  
Моль 8  
Молярная концентрация 87, 95  
Наблюдение 34  
Насыщенный раствор 85  
Научная картина мира 45  
Научное познание 28  
Научное описание 28  
Нормальный водородный электрод 186  
Нуклиды 7  
Окисление 170, 188  
Окислители 170, 171  
Относительная атомная масса 5  
Относительная молекулярная масса 5  
Периодический закон 18, 49, 51  
Периодическая система 18, 21  
Периодическая таблица 18  
Показатели растворимости 86  
Правило Вант-Гоффа 126  
Принцип Ле Шателье 136  
Промышленный органический синтез 36, 38  
Простые вещества 8  
Протолиты 153  
Протолиз 153  
Протолитическая реакция 153  
Равноценные концентрации 134

Растворимость 85  
Реакции диспропорционирования 173  
Реакции ионного обмена 152  
Реакции конпропорционирования 173  
Система знаний о веществе 92  
Системный подход 44  
Скорость химической реакции 122, 124, 138  
Сложные вещества 8  
Степень диссоциации 149  
Степень окисления 120, 170  
Термохимическое уравнение 103  
Тепловой эффект 102, 104  
Уровни организации вещества 89  
Фаза 79

Ферменты 132  
Химическая реакция 9, 98  
Химическая связь 53, 59  
Химический элемент 7, 21  
Химическое равновесие 133, 135  
Химический эксперимент 33  
Химический анализ 36, 39  
Химический синтез 36  
Химическая картина природы 47  
Электронная конфигурация атомов 16  
Электролиз 191  
Электролиты 142, 145  
Энергии связи 53  
Энтальпное образование вещества 101  
Энтропия 109, 112



# Оглавление

Предисловие .....	3
<b>Раздел I. Теоретические основы общей химии</b>	
<b>Глава 1. Основные понятия, законы и теории химии .....</b>	<b>4</b>
§ 1. Основные понятия химии. Стехиометрические законы .....	4
§ 2. Теория строения атома как научная основа изучения химии ....	13
§ 3. Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева в свете электронной теории .....	17
§ 4. Общая характеристика <i>s</i> -, <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов. Положение металлических и неметаллических элементов в периодической системе .....	22
<b>Глава 2. Методы научного познания .....</b>	<b>27</b>
§ 5. Химическое познание и его методы .....	27
§ 6. Химический эксперимент и его роль в познании природы ....	33
<i>Практическая работа № 1. Экспериментальный анализ</i> как метод идентификации химических соединений и определения их качественного состава (на примере соединений элементов IIА-группы) .....	39
§ 7. Моделирование в познании химии .....	40
§ 8. Естественнонаучная картина мира. Химическая картина природы .....	45
Методология учения о периодичности как единство методов эмпирического и теоретического познания. ( <i>Дополнительный материал к главе 2</i> ) .....	49
<b>Раздел II. Химическая статика (учение о веществе)</b>	
<b>Глава 3. Строение веществ .....</b>	<b>52</b>
§ 9. Химическая связь и ее виды .....	52
§ 10. Аморфное и кристаллическое состояния веществ. Кристаллические решетки .....	63
§ 11. Комплексные соединения .....	67
§ 12. Многообразие веществ в окружающем мире .....	73
<b>Глава 4. Вещества и их системы .....</b>	<b>79</b>
§ 13. Чистые вещества и смеси. Дисперсные и коллоидные системы .....	79
§ 14. Истинные растворы. Растворение как физико-химический процесс .....	84
§ 15. Уровни химической организации веществ .....	88
§ 16. Система знаний о веществе .....	91
<i>Практическая работа № 2. Приготовление растворов</i> с заданной молярной концентрацией .....	95

Некоторые факты коллоидной химии. (Дополнительный материал к главе 4) .....	95
--	----

### Раздел III. Учение о химических реакциях

<b>Глава 5. Основы химической термодинамики</b>	
§ 17. Тепловые эффекты реакций. Энтальпия. Термохимические уравнения .....	98
§ 18. Закон Гесса .....	104
§ 19. Энтропия .....	106
§ 20. Энергия Гиббса. Прогнозирование возможностей осуществления реакций .....	112
О термодинамике неравновесных процессов. (Дополнительный материал к главе 5) .....	118
<b>Глава 6. Кинетические понятия и закономерности протекания химических реакций .....</b>	<b>122</b>
§ 21. Скорость химических реакций и факторы, влияющие на нее ...	122
§ 22. Закон действующих масс .....	127
§ 23. Катализ и катализаторы .....	130
§ 24. Химическое равновесие. Константа равновесия. Принцип Ле Шателье .....	133
Практическая работа № 3. Влияние условий на скорость реакции .....	138
Простые и сложные реакции. (Дополнительный материал к главе 6) .....	139
<b>Глава 7. Растворы электролитов. Реакции в растворах электролитов .....</b>	<b>142</b>
§ 25. Теория электролитической диссоциации .....	142
§ 26. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации .....	149
§ 27. Реакции ионного обмена. Кисотно-основные взаимодействия .....	152
§ 28. Ионное произведение воды. Понятие о pH раствора .....	156
§ 29. Гидролиз неорганических и органических соединений .....	161
§ 30. Окислительно-восстановительные реакции .....	169
§ 31. Методы составления уравнений ОВР .....	176
§ 32. Химические источники тока .....	181
§ 33. Электролиз как электрохимический процесс .....	191
§ 34. Коррозия металлов и способы защиты от нее .....	195
Развитие теорий о кислотах и основаниях. (Дополнительный материал к главе 7) .....	198

Предметный указатель .....	203
----------------------------	-----

*Учебное издание*

**Кузнецова** Нинель Евгеньевна  
**Литвинова** Татьяна Николаевна  
**Лёвкин** Антон Николаевич

## **Химия**

Учебник для учащихся 11 класса  
общеобразовательных учреждений  
(профильный уровень)

*В двух частях*

Часть первая

Редакторы *Н.Ю. Никонюк, О.М. Нечаева*  
Художники *Л.Я. Александрова, О.И. Салижкая*  
Художественный редактор *Ю.Н. Маркаров*  
Компьютерная верстка *Н.П. Горловой*  
Технический редактор *Л.В. Коновалова*  
Корректоры *Н.А. Шарт, А.С. Цибулина, А.С. Синева*

Гигиенический сертификат № 77.99.60.953.Д.014620.12.07  
от 18.12.2007 г. сроком до 17.12.2008 г.

Подписано в печать 15.03.07. Формат 70×90/16. Гарнитура NewBaskervilleC  
Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Печ. л. 13,0  
Тираж 15 000 экз. Заказ № 14

ООО Издательский центр «Вентана-Граф»  
127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, корп. 3  
Тел./факс: (495) 611-15-74, 611-21-56  
E-mail: info@vgf.ru, <http://www.vgf.ru>

Отпечатано в ОАО «ПИК „Офсет“»  
660075, г. Красноярск, ул. Республики, 51  
Тел.: (3912) 23-57-81. E-mail: pdo@pic-offset.ru