

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1. Теоретические основы

Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ
2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1 Теоретические основы

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО

2-е издание, переработанное и дополненное

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника и практикума для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 546(075.32)

ББК 24.2я723

Н62

Авторы:

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Гребенькова Валентина Иосифовна — кандидат технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники».

Рецензенты:

Алехин А. П. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Московского физико-технического института;

Минаев В. С. — доктор химических наук, профессор Научно-исследовательского института материаловедения.

Никитина, Н. Г.

Н62 Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для СПО / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 211 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-03676-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-03421-9

Учебник предназначен для студентов, изучающих общую и неорганическую химию. В первой части курса рассмотрены теоретические основы химической термодинамики, кинетики, свойства растворов, теория строения атома и химической связи, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы, свойства комплексных соединений. Во второй части учебника рассмотрены свойства элементов и их соединений, их получение, применение, токсичность и экологическая опасность. Каждая глава учебника сопровождается контрольными вопросами и тестовыми заданиями. Приведенные лабораторные работы с индивидуальными заданиями полезны для закрепления знаний и выработки практических навыков, а также для освоения приемов работы с получаемыми данными.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 546(075.32)

ББК 24.2я723



Delphi Law Company

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г.,
Гребенькова В. И., 2008

© Никитина Н. Г., Гребенькова В. И.,
2017, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-03676-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-03421-9

Оглавление

Предисловие	7
Глава 1. Основные закономерности протекания химических процессов	11
1.1. Основные положения химической термодинамики	11
1.1.1. Первый закон термодинамики	11
1.1.2. Термохимические процессы. Закон Гесса и следствия из него	13
1.1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия	14
1.1.4. Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса	16
1.1.5. Примеры решения задач	18
1.2. Кинетика химических реакций	19
1.2.1. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов.....	19
1.2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции. Закон действия масс	20
1.2.3. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Понятие об энергии активации	22
1.2.4. Влияние катализаторов на скорость химических реакций	25
1.2.5. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	27
1.3. Примеры решения задач	30
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>30</i>
<i>Тесты</i>	<i>32</i>
<i>Лабораторные работы</i>	<i>33</i>
Глава 2. Растворы	38
2.1. Общие представления о растворах	38
2.1.1. Способы выражения и концентрации растворов	40
2.2. Растворы неэлектролитов и электролитов. Физические свойства растворов неэлектролитов	42
2.2.1. Давление насыщенного пара раствора. Первый закон Рауля	42

2.2.2. Температура кипения и замерзания растворов. Второй закон Рауля	44
2.2.3. Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа	46
2.3. Законы для растворов электролитов	48
2.4. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации	50
2.4.1. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации. Закон разбавления Оствальда	52
2.5. Состояние сильных электролитов в растворе	52
2.6. Ионное произведение воды и рН раствора	54
2.7. Гидролиз солей	56
2.8. Произведение растворимости (ПР)	64
2.9. Примеры решения задач	65
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	68
<i>Тесты</i>	68
<i>Лабораторные работы</i>	70

Глава 3. Строение атома и периодический закон

Д. И. Менделеева	81
3.1. Двойственная природа микрочастиц. Волны де Бройля	82
3.2. Квантовая механика. Принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера	84
3.3. Квантовые числа и их характеристики	87
3.4. Распределение электронов в атомах элементов. Принцип Паули. Правила Клечковского	91
3.5. Электронные формулы. Правило Гунда	93
3.6. Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона. Закон Мозли	95
3.7. Структура периодической системы Д. И. Менделеева	98
3.8. Периодичность свойств атомов элементов	107
3.9. Примеры решения заданий	110
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	111
<i>Тесты</i>	112

Глава 4. Химическая связь и строение молекул **114**

4.1. Типы химической связи. Теория образования ионной, ковалентной, полярной связей	114
4.2. Метод валентных связей. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона	120
4.3. Характеристики химической связи	121
4.4. Сигма- и пи-связи. Различные формы молекул	123
4.5. Гибридизация электронных орбиталей	125
4.6. Полярность связи и явление поляризации	129

4.7. Примеры решения задач	131
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	132
<i>Тесты</i>	133
Глава 5. Окислительно-восстановительные реакции.	
Электрохимические процессы	134
5.1. Основные понятия теории окислительно-восстановительных реакций.....	134
5.1.1. Факторы, влияющие на протекание ОВР	137
5.1.2. Классификация ОВР	138
5.1.3. Составление уравнений ОВР	138
5.2. Электрохимические процессы	142
5.2.1. Типы электродов. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.....	142
5.2.2. Измерение стандартных электродных потенциалов. Водородный электрод. Ряд напряжений металлов	145
5.2.3. Химические источники тока	147
5.2.4. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление протекания ОВР	150
5.2.5. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии	153
5.2.6. Электролиз.....	154
5.3. Примеры решения задач	158
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	160
<i>Тесты</i>	162
<i>Лабораторные работы</i>	163
Глава 6. Комплексные соединения	169
6.1. Двойные соли и комплексные соединения	169
6.2. Координационная теория строения комплексных соединений. Теория Вернера	170
6.3. Номенклатура комплексных соединений.....	172
6.4. Классификация комплексных соединений.....	173
6.5. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.....	174
6.6. Способы разрушения комплексных соединений	177
6.7. Квантовомеханическое объяснение химической связи в комплексных соединениях	178
6.7.1. Метод валентных связей	178
6.7.2. Теория кристаллического поля	180
6.8. Примеры решения задач	184
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	185
<i>Тесты</i>	186
<i>Лабораторные работы</i>	187

Ответы к контрольным вопросам	199
Номера правильных ответов к тестам	200
Приложение. Таблицы физико-химических констант различных веществ.....	201
Дополнительная литература.....	209
Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия» и смежным дисциплинам	210

Предисловие

Настоящий учебник является переработанным и дополненным изданием пособия «Неорганическая химия» (2008).

В отличие от первого издания в данный учебник включены основные теоретические разделы общей и неорганической химии. К ним относятся: основы термодинамики, химическая кинетика и равновесие, растворы, строение атома, химическая связь, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы, комплексные соединения.

Вторая часть учебника посвящена химии *s*-, *p*-, *d*-элементов. При изложении фактического материала в главах, посвященных изучению химии элементов и их соединений, использован единый методический подход. В его основу положены рассмотрение групповой принадлежности элементов (на основании короткой периодической таблицы Д. И. Менделеева) и электронное строение атома. Выделены главы, описывающие особенности химии *s*-, *p*-, *d*-элементов. Содержание каждой главы включает общую характеристику подгруппы, закономерности изменения свойств химических элементов, распространенность в природе (включая природные соединения), физические и химические свойства простых веществ и их соединений, получение, применение, токсичность и экологическую опасность рассматриваемых соединений.

В конце каждой главы приводятся образцы решения задач, контрольные вопросы для самостоятельной работы и тестовые задания для проверки полученных знаний. В приложениях приведены все необходимые для работ вспомогательные сведения.

Для лучшего усвоения теоретического материала в учебник включен лабораторный практикум. В лабораторные работы введены индивидуальные задания, которые содержат элементы научного исследования с проведением количественных расчетов и оценкой погрешности определений.

В связи с ограниченным объемом часов, предусмотренных в учебных планах по химии, могут выполняться не все лабораторные работы. Разнообразие опытов, предложенных в практи-

куме, обеспечивает возможность выбора работ и опытов, наиболее важных для выпускников в соответствии с направлением их подготовки. В процессе выполнения лабораторных работ студенты осваивают:

- приемы обращения с химическими реактивами и приспособлениями (химической посудой, приборами для опытов);
- технику эксперимента;
- методы обработки опытных данных.

Таким образом, достигается главная цель обучения — студент учится сопоставлять, анализировать результаты опытов и делать выводы.

Учебник предназначен для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, изучающих общую и неорганическую химию, а также будет полезен преподавателям, аспирантам и научным сотрудникам, специализирующимся в области химии, экологического мониторинга и материаловедения.

Студент, освоивший дисциплину «Общая и неорганическая химия» базовой части математического и естественнонаучного цикла и выполнивший необходимый объем самостоятельной работы, должен получить следующие компетенции:

- способность представлять адекватную современному уровню знаний научную картину мира на основе знаний законов химии, состава и строения вещества, химических и физико-химических свойств различных систем и веществ;
- способность использовать знания физических и химических свойств элементов при выборе веществ с заданным набором свойств для создания новых материалов в будущей профессиональной деятельности;
- способность владеть методами экспериментального исследования свойств элементов и их соединений, приемами планирования и постановки эксперимента, обработки и представления экспериментальных данных;
- способность применять основные приемы обработки и представления экспериментальных результатов в части химических процессов.

При написании учебника использован многолетний опыт преподавания химии авторами на кафедре общей и физической химии МИЭТ.

Авторы будут признательны за замечания и предложения, направленные на совершенствование учебника.

Изучение теоретического материала, изложенного в части 1, даст студенту возможность сформировать профессиональные компетенции, представленные в Федеральном государственном образовательном стандарте среднего профессионального образования, что позволит освоить:

трудовые действия

- владение навыками практического применения полученных знаний;

- методами экспериментальных исследований в химии (планирование, постановка, обработка и представление экспериментальных данных при решении профессиональных задач);

необходимые умения

- использовать основные законы химии в профессиональной деятельности;

- производить расчеты термодинамических и кинетических параметров химических систем;

- определять качественный и количественный состав растворов;

- составлять молекулярно-ионные уравнения реакций обмена, комплексообразования, окислительно-восстановительных и электрохимических процессов;

необходимые знания

- основные понятия и законы химии;

- закономерности протекания химических процессов (основы химической термодинамики и кинетики);

- свойства растворов электролитов и неэлектролитов и способы выражения их состава; законы для электролитов и неэлектролитов, гидролиз солей;

- основные положения теории строения атома, химической связи, виды и механизмы ее образования в простых и сложных веществах (в том числе и в комплексных соединениях);

- основные положения теории окислительно-восстановительных и электрохимических процессов, протекающих при электролизе расплавов и растворов электролитов.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Основные положения химической термодинамики

Термодинамика находит широкое применение в самых различных научных областях. Она изучает переход энергии из одной формы в другую, возможность и направление самопроизвольного протекания процессов, тепловые эффекты, сопровождающие химические и физические процессы.

1.1.1. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики имеет много формулировок, например: *работа переходит в теплоту в строго эквивалентном соотношении* или *нельзя построить машину, которая создавала бы работу из ничего*.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, который является основой Первого закона термодинамики.

Тепло (Q), приложенное к системе, расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):

$$Q = \Delta U + A,$$

где A — это работа против внешнего давления: $A = P\Delta V$, где ΔV — изменение объема системы ($V_2 - V_1$).

Подставив вместо $A = P\Delta V$, получаем

$$Q = \Delta U + P\Delta V,$$

где ΔU — внутренняя энергия, т.е. общий запас энергии системы (энергия поступательного и вращательного теплового движения молекул, колебательного движения атомов, энергия вращения электронов и др.). Внутренняя энергия не включает потенциа-

ную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U определить нельзя, можно определить лишь ее изменение $\Delta U = U_2 - U_1$.

Если химическая реакция проходит в герметичном сосуде (автоклаве) при постоянном объеме (*изохорные процессы*), т.е. $\Delta V = 0$, то Q_v (тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$) равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U + 0.$$

В *изобарно-изотермических системах* при протекании процесса в открытых сосудах при атмосферном давлении и постоянной температуре ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) все тепло, приложенное к системе, идет как на изменение внутренней энергии, так и на совершение работы. Функция, учитывающая эти две составляющие, называется *энтальпией* или внутренним теплосодержанием системы:

$$H = U + PV.$$

В этом случае все тепло, приложенное к системе, расходуется и на изменение внутренней энергии ΔU , и на совершение работы A . Тепловой эффект любого химического процесса, протекающего в открытом сосуде ($P = \text{const}$), обозначается ΔH и равен

$$Q_v = \Delta U + P\Delta V = \Delta H,$$

где ΔH — изменение *энтальпии* или *тепловой эффект реакции* при $P = \text{const}$.

Размерность энтальпии — кДж/моль, Дж/моль, ккал/моль, кал/моль (1 кал = 4,1840 Дж).

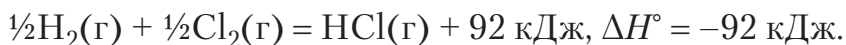
В таблицах приведены величины *стандартных энтальпий образования* различных веществ — энтальпий (теплот) реакций образования 1 моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$ или 298 К; $P = 760$ мм рт. ст. или 101,325 кПа). Стандартные энтальпии обозначаются индексом «°», т.е. ΔH° .

Для простых веществ энтальпия образования и внутренняя энергия приняты равными нулю.

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты. Реакции, в которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*, а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты — *эндотермическими*. Теплота реакции является, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание ее может иметь большое значение при определении условий протекания той или иной реакции.

1.1.2. Термохимические процессы. Закон Гесса и следствия из него

Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций, называются *термохимическими уравнениями*. В термохимическом уравнении тепловой эффект приводится на один моль продукта (возможны дробные коэффициенты), указывается агрегатное состояние: «кр», «ж», «г», «тв» (кристаллическое, жидкое, газообразное, твердое), например:



Термодинамические знаки обратны термохимическим. При протекании экзотермических процессов тепло выделяется, и это обозначается в термохимических уравнениях как «+Q». При этом внутреннее теплосодержание системы уменьшается (т.е. система отдает тепло), и в термодинамических реакциях это обозначается как «-ΔH»; для эндотермических процессов (система забирает тепло из окружающей среды): «-Q», но «+ΔH».

Вычисление теплоты реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ производится на основании *закона Гесса*.

Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ. Тепловой эффект реакции равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий процесса.

Согласно закону Гесса (рис. 1.1)

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ = \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ + \Delta H_7^\circ.$$

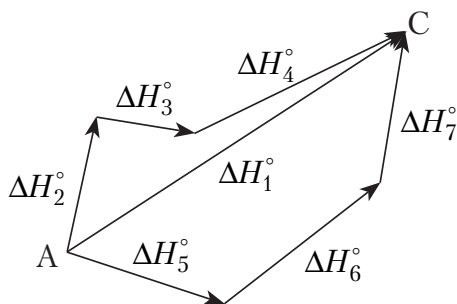


Рис. 1.1. Сущность закона Гесса

Закон позволяет рассчитать тепловой эффект любой промежуточной стадии процесса, которую нельзя осуществить экспериментально, например процесса сжигания угля (рис. 1.2):

1-я стадия: $\text{C(к)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}), \Delta H_1^\circ = x$;

2-я стадия: $\text{CO}(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}), \Delta H_2^\circ = -282,8 \text{ кДж}$;

3-я стадия: $\text{C(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}), \Delta H_3^\circ = -393,3 \text{ кДж}$.

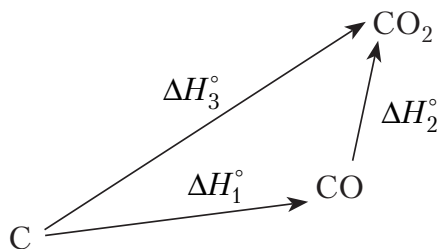


Рис. 1.2. Схема процесса сжигания угля

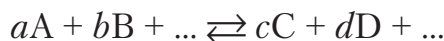
Экспериментально осуществить первую стадию (получение чистого CO без примеси CO₂ при сжигании угля) невозможно, тепловой эффект этой реакции можно лишь рассчитать по закону Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H_3^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ \text{ и } \Delta H_1^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = \\ &= -393,3 - (-282,8) = -110,5 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Следствие из закона Гесса. В термохимических расчетах широко применяют следствие из закона Гесса.

Стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ.

Например, для реакции



$$\Delta H_p^\circ = (c\Delta H_C^\circ + d\Delta H_D^\circ + \dots) - (a\Delta H_A^\circ + b\Delta H_B^\circ + \dots).$$

Суммирование производят с учетом коэффициентов перед участвующими в реакции веществами.

1.1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики применим ко многим разделам науки и техники и имеет много формулировок, например:

— *тепло не может переходить от менее нагретого к более нагретому телу самопроизвольно* (самопроизвольные процессы — процессы, протекающие без затраты работы извне) или

— невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется двумя факторами: стремлением системы к переходу в состояние с наименьшей энтальпией (в случае изобарного процесса) и стремлением системы к достижению наиболее равномерных свойств.

Меру неравномерности свойств характеризует функция *энтропии* (S). Если привести в контакт раскаленный докрасна металлический шарик с холодным, то система самопроизвольно будет стремиться к выравниванию температуры. Чем равномернее свойства системы (температура), тем выше энтропия, и тем меньшая работа может быть получена от системы.

Физический смысл энтропии. Состояние любого вещества можно характеризовать двояко:

— значениями измеряемых свойств (температура, давление, объем). Это характеристика *макросостояния* вещества;

— свойствами каждой частицы вещества (положение частицы в пространстве, ее скорость, направление перемещения и т.д.). Это характеристика *микросостояний* вещества.

Число микросостояний, составляющих данное макросостояние, называется *вероятностью* его состояния.

При большом числе частиц состояние системы удобнее характеризовать не самой вероятностью осуществления данного макросостояния (W), а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина — *энтропия*, она определяется формулой Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_0} \ln W,$$

где R — газовая постоянная; N_0 — число Авогадро.

Энтропию измеряют в Дж/К, обычно ее относят к 1 молю вещества, в этом случае единицей измерения будет Дж/(моль·К). Энтропия простых веществ не равна нулю (в отличие от энтальпии).

В отличие от энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально. Порядок значения энтропии S определяется по формуле Больцмана величиной W , которая огромна. Даже для совокупности из 10 частиц W имеет порядок 10^4 . Обычные объекты могут содержать 10^{23} частиц и более. Если провести логарифмирование W , то получаются сравнительно небольшие значения энтропии — порядка десятков или сотен Дж/(моль·К).

Энтропия зависит от температуры и агрегатного состояния вещества.

В обратимом процессе изменение энтропии ΔS равно тепловому эффекту, деленному на абсолютную температуру: $\Delta S = Q_p/T$ или $\Delta S = \Delta H_p/T$.

Например, при 273 К теплота плавления льда (Q) равна 6009,48 Дж/моль. Отсюда можно найти ΔS этого процесса: $\Delta S = 6009,48/273 = 22,01$ Дж/(моль·К).

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического в жидкое и из жидкого в газообразное состояние. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа газообразных частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального ($S_{\text{исх}}$, энтропия исходного вещества) и конечного ($S_{\text{пр}}$, энтропия продуктов реакции) состояний и не зависит от пути процесса. Для химического равновесия

$$\Delta S_p = \sum S_{\text{пр}} - \sum S_{\text{исх}}.$$

Для ориентировочных расчетов можно допустить, что изменение энтропии реакции при высоких температурах примерно равно изменению энтропии реакции при стандартной температуре:

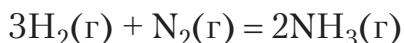
$$\sum S_p^T \approx \sum S_p^\circ.$$

При протекании реакции с увеличением числа газообразных молекул энтропия возрастает, и наоборот. Например, в реакции



$$\Delta S = S_{\text{CO}_2}^\circ + S_{\text{CaO}}^\circ - S_{\text{CaCO}_3}^\circ > 0,$$

энтропия (степень неупорядоченности) возрастает (увеличивается число газообразных молекул), а в реакции



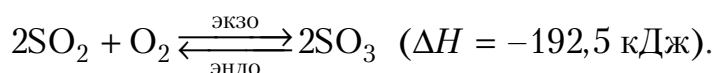
$\Delta S < 0$, энтропия уменьшается (уменьшается число газообразных молекул).

Окончательная формулировка второго закона термодинамики, основанная на понятии энтропии: *«Энтропия изолированной системы не может уменьшаться» (закон неубывания энтропии).*

1.1.4. Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса

Химическое сродство. Принцип Берто. Французский химик М. Берто считал, что критерием выгодности протекания процесса

(«мерой химического сродства») является тепловой эффект реакции. Любая система стремится к минимуму энергии, поэтому реакции протекают самопроизвольно при выделении тепла. Однако если равновесие устанавливается при высокой температуре, вопреки принципу Берто, самопроизвольно могут происходить и эндотермические процессы. Например, если после установления равновесия продукт экзотермической реакции SO_3 поместить в автоклав (при той же температуре), то через некоторое время установится новое равновесие, появятся новые равновесные концентрации веществ, т.е. самопроизвольно произойдет эндотермическая реакция:



Все системы самопроизвольно стремятся к минимуму энергии (ΔH), но одновременно к максимуму неупорядоченности (S).

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих тенденций на направление протекания химических процессов, служит *изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса*:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ при } P = \text{const.}$$

Для закрытых сосудов — *свободная энергия Гельмгольца*:

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ \text{ при } V = \text{const.}$$

Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG° и ΔF° являются функциями состояния, к ним применимо следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^\circ &= \sum \Delta G_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{исх}}^\circ \\ \Delta F^\circ &= \sum \Delta F_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta F_{\text{исх}}^\circ \end{aligned}$$

Величины ΔG и ΔF имеют ту же размерность, что и энтальпия, ΔG° образования простого вещества принимают равной нулю.

При низких температурах значение $T\Delta S$ мало, и преобладает энтальпийный фактор (ΔH). В этих условиях принцип Берто справедлив, тепловой эффект определяет возможность самопроизвольного протекания реакции.

При высоких температурах преобладает энтропийный фактор ($-T\Delta S$) и принцип Берто неприменим.

Если система находится в состоянии равновесия, т.е. в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = 0$), ни измене-

ний в степени беспорядка ($\Delta S = 0$), то $\Delta G = 0$. Если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно не происходит.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с ее константой равновесия (K_p , подробнее см. п. 1.2.5) зависимостью

$$\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_p.$$

При стандартных условиях $\Delta G_p^\circ = -5,69 \lg K_p$.

1.1.5. Примеры решения задач

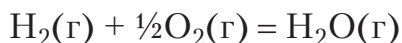
1. При сжигании угля выделилось 197,84 кДж тепла ($\Delta H_p = -197,84$ кДж) и образовалось 22 г CO_2 . Вычислите теплоту образования углекислого газа.

Решение. $\text{C(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$, дается тепловой эффект реакции при выделении 22 г CO_2 , что составляет 0,5 моль (количество вещества $n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 22 \text{ г}/44 \text{ г} = 0,5$ моль).

Теплота образования 1 моля $\text{CO}_2(\text{г})$ ΔH° рассчитывается из соотношения

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^\circ = \frac{\Delta H_p}{n} = \frac{-197,84}{0,5} = -395,8 \text{ кДж/моль}.$$

2. Вычислите константу равновесия (K_p) при 25°C в реакции образования воды



если изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG_p°) равно $-228,767$ кДж/моль. Как велик будет выход продукта в этой реакции?

Решение.

$$\Delta G_p^\circ = -5,69 \lg K_p;$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_p^\circ}{5,69} = -\frac{-228,767}{5,69} = -40,2; K_p = 6,2 \cdot 10^{-41}.$$

Малое значение K_p означает, что при комнатной температуре эта реакция практически не идет.

1.2. Кинетика химических реакций

На основе законов химической термодинамики можно установить принципиальную возможность протекания того или иного химического процесса и решить вопрос об установлении химического равновесия. Однако управлять химическими процессами невозможно без ответа на вопросы, как быстро можно достичь равновесия, какие факторы и как влияют на скорость реакций, и каков механизм их протекания. Именно эти вопросы и являются предметом изучения химической кинетики.

1.2.1. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов

Под скоростью химической реакции понимают изменение количества одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени.

Различают скорость реакции в гомогенных (однородных) и гетерогенных (неоднородных) системах. *Система* — это часть окружающей среды, мысленно или физически отделенная от других ее частей поверхностью раздела. *Гомогенная система* — система, состоящая из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). *Гетерогенная система* — система, состоящая из нескольких фаз.

Скорость реакции в гомогенных системах определяется изменением количества реагирующего вещества в единице объема в единицу времени (моль/л·с), т.е. изменением молярной концентрации вещества в единицу времени. В гетерогенных системах — изменением количества вещества на единице поверхности в единицу времени (моль/см²·с).

Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Скорость химических реакций (V) зависит от многих факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагентов (давления — для реакций с участием газов);
- температуры;
- катализаторов;
- степени измельчения (для гетерогенных систем с участием твердых веществ);
- среды;
- формы сосуда (в цепных реакциях);
- интенсивности света (в фотохимических реакциях);
- электродного потенциала (в электрохимических реакциях)

и т.д.

Влияние природы реагирующих веществ можно проиллюстрировать на характере взаимодействия сильной кислоты, например H_2SO_4 , с металлами различной активности, например цинком и оловом. Очевидно, что реакция с цинком протекает с большей скоростью, чем с оловом, что можно определить по скорости выделения водорода на поверхности металла: на поверхности цинка наблюдается бурное выделение, а на олове можно обнаружить лишь несколько пузырьков водорода.

Влияние поверхности раздела (для гетерогенных реакций) можно проиллюстрировать на характере взаимодействия сильной кислоты, например H_2SO_4 , с карбонатом кальция CaCO_3 в виде кусочка мрамора и мрамора в измельченном состоянии. Очевидно, что реакция с мрамором в виде кусочка протекает значительно медленнее, чем с мрамором в измельченном состоянии, что можно определить по скорости выделения углекислого газа.

Главными факторами, определяющими скорость реакции, являются:

- концентрация;
- температура;
- наличие катализатора.

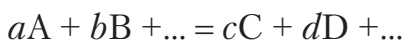
Количественная зависимость изменения скорости реакции установлена для факторов *концентрации и температуры*.

1.2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции. Закон действия масс

В 1896 г. К. Гудьдберг и П. Вааге установили зависимость скорости реакций от концентрации, которая впоследствии была названа *законом действия масс*.

Скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

Например, для реакции



выражение закона действия масс имеет следующий вид:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

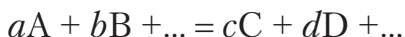
где k — константа скорости реакции (коэффициент пропорциональности); $[A]$ — концентрация реагента А, моль/л; $[B]$ — концентрация реагента В, моль/л.; a и b — коэффициенты в уравнении реакции (или порядки реагентов А и В).

Константа скорости k — скорость реакции при концентрации реагентов, равной единице (1 моль/л). Величина ее зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентрации.

Следует различать порядок и молекулярность реакций.

Общий порядок реакции определяется суммой показателей степеней в выражении закона действия масс для соответствующего процесса. Сами показатели определяют порядок реакции по каждому из компонентов.

Например, для рассматриваемой реакции



$a + b + \dots = n$ — общий порядок реакции; a — порядок реакции по реагенту А; b — порядок реакции по реагенту В.

Большинство реакций протекает по стадиям. В этом случае порядок реакции, как и скорость, определяется самой медленной стадией процесса. Например, механизм протекания реакции $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ определяется двумя последовательными превращениями:

а) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (скорость протекания V_1);

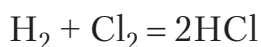
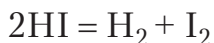
б) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2$ (скорость протекания V_2).

При условии $V_1 < V_2$ порядок реакции определяется самой медленной, т.е. стадией «а», и равен единице.

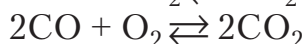
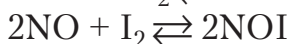
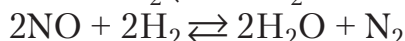
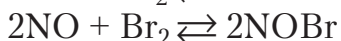
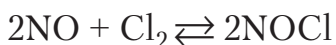
Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в реакции. Мономолекулярной реакцией является, например



В бимолекулярных реакциях участвуют две молекулы:



Тримолекулярные реакции встречаются редко. Известно всего шесть реакций третьего порядка (в газовой фазе):



Четырехмолекулярные реакции неизвестны, так как вероятность одновременного столкновения четырех частиц нужной ориентации очень мала.

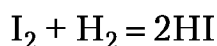
Для гомогенных реакций, протекающих в одну стадию, понятия порядка реакции и молекулярности совпадают, т.е. мономолекулярной реакции соответствует реакция первого порядка, бимолекулярной — реакция второго порядка, тримолекулярной — третьего порядка. Для сложных процессов порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью и носит формальный характер. Он может быть дробным, нулевым и целочисленным и зависит от механизма протекания процесса.

Например, для реакции



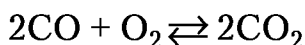
молекулярность равна единице, а порядок равен нулю.

Для реакции



молекулярность и порядок совпадают и равны двум. Однако при большом избытке H_2 скорость зависит только от концентрации I_2 , и порядок реакции становится равным единице.

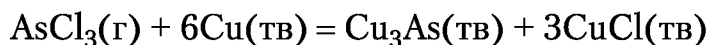
Для газовых систем в законе действия масс концентрацию можно заменить парциальным давлением газа p . Например, для реакции



скорость прямой реакции можно записать двояко:

$$V = k[\text{CO}]^2[\text{O}_2] \text{ и } V = kp_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}.$$

Для гетерогенных систем скорость реакции не зависит от концентрации твердой фазы, поскольку концентрация твердой фазы на поверхности не изменяется. Например, для реакции



выражение закона действия масс принимает следующий вид:

$$V = k[\text{AsCl}_3] \text{ или } V = kp_{\text{AsCl}_3}.$$

1.2.3. Влияние температуры на скорость реакции.

Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса.

Понятие об энергии активации

Температура оказывает сильное влияние на скорость химических реакций. Например, скорость реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ по мере повышения температуры возрастает следующим образом:

- при 25°C реакция не происходит;
- при 400°C равновесие устанавливается через 80 дней;
- при 500°C равновесие устанавливается через 2 часа;
- при 600°C происходит взрыв!

Для большинства реакций справедливо эмпирическое правило Вант-Гоффа: *при увеличении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2—4 раза*. Эта величина называется температурным коэффициентом реакции или коэффициентом Вант-Гоффа и обозначается γ :

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{V_{t+10}}{V_t}.$$

Коэффициент Вант-Гоффа позволяет легко рассчитать, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на $(t_2 - t_1)^\circ$, по формуле

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

Правило Вант-Гоффа выполняется только для реакций, энергия активации которых лежит в пределах 84—170 кДж/моль. Оно было сформулировано на основе экспериментального изучения таких реакций при относительно низких температурах. Для реакций, у которых энергия активации лежит в пределах 200—400 кДж/моль, температурный коэффициент может достигать больших величин ($\gamma = 7 \div 8$), и правило Вант-Гоффа не выполняется.

Более строго зависимость скорости реакции от температуры описывается *уравнением Аррениуса*:

$$k = K_0 e^{-E/RT},$$

где k — константа скорости; K_0 — предэкспоненциальный множитель (постоянная, не зависящая от температуры); E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид (логарифм постоянной величины K_0 будет тоже величиной постоянной, обозначенной B)

$$\ln k = -E / RT + B,$$

при обозначении $E / R = A$ уравнение принимает вид

$$\ln k = -A / T + B.$$

В такой форме записи очевидна прямая зависимость константы скорости от T , т.е. константа скорости, а следовательно, и скорость реакции резко возрастают с повышением температуры.

Химические превращения происходят при соударении молекул. Число таких соударений в единицу времени даже при стандартной температуре огромно. Поэтому объяснить увеличение скорости реакции при повышении температуры простым увеличением скорости движения молекул и соответствующим увеличением количества их соударений невозможно. Очевидно, не каждое соударение приводит к химическому взаимодействию. Чтобы произошла реакция, сталкивающиеся частицы должны обладать энергией, достаточной для преодоления сил отталкивания между их электронными оболочками. Такие реакционноспособные частицы называются *активными*, а энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, — *энергией активации*.

Энергия активации E_a — это тот избыток энергии (по сравнению со средней энергией), которым должны обладать молекулы реагентов, чтобы между ними произошла реакция.

Энергия активации — индивидуальная характеристика каждой реакции. Реакция может произойти только в том случае, если энергия молекул реагентов достигнет величины энергии активации E_a . Для большинства химических реакций она изменяется в пределах $E_a = 80 \div 400$ кДж/моль. На рис. 1.3 представлена энергетическая схема протекания экзотермической реакции.

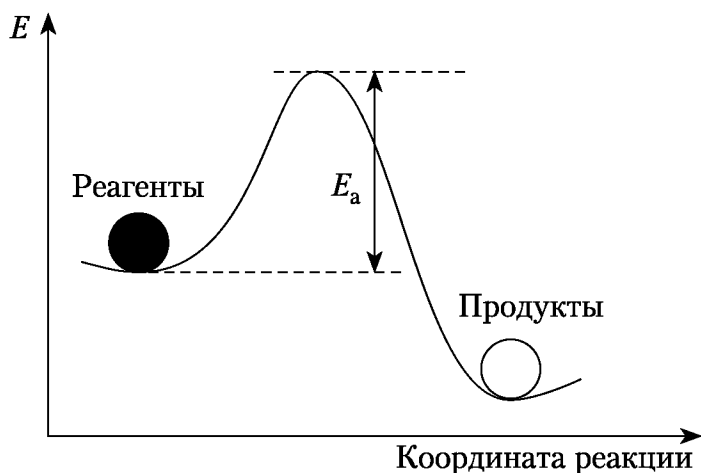


Рис. 1.3. Энергетическая схема протекания реакции

Увеличение концентрации исходных веществ повышает вероятность столкновения активных молекул, повышение температуры

увеличивает энергию реагентов, что позволяет большему числу молекул реагентов преодолеть барьер энергии активации.

1.2.4. Влияние катализаторов на скорость химических реакций

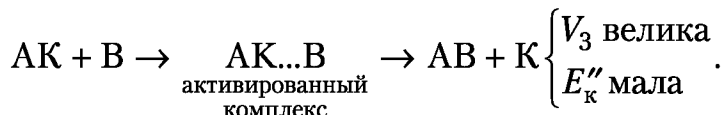
Ускорить или замедлить протекание химической реакции, а также наступление равновесия в системе можно путем введения в нее небольших добавок некоторых веществ, количество которых не изменяется в ходе реакции. Вещества, ускоряющие реакцию, называют катализаторами, а замедляющие — ингибиторами. Это явление носит название положительного или отрицательного *катализа*. Различают катализ гомогенный и гетерогенный, в зависимости от того, находится катализатор в одной или различных фазах с реагирующими веществами.

Рассмотрим протекание реакции $A + B = AB$ в присутствии катализатора (рис. 1.4). Допустим, что реакция между веществами A и B протекает с очень малой скоростью V_1 , но при введении в систему определенного вещества скорость реакции существенно возросла. По окончании реакции количество добавленного вещества не изменилось. Роль катализатора можно объяснить изменением механизма протекания реакции. По всей вероятности, она протекает в несколько стадий:

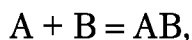
1) катализатор K взаимодействует, например, с веществом A . По всей вероятности, энергия активации этой реакции мала, и реакция протекает с большой скоростью:



2) образующееся промежуточное соединение AK взаимодействует с веществом B с выделением катализатора в свободном виде. Энергия активации этой реакции также мала, и реакция протекает с большой скоростью:



Суммируя оба уравнения, получаем



т.е. в результате реакции катализатор остался без изменения.

На рис. 1.4 графически изображены энергетические схемы реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

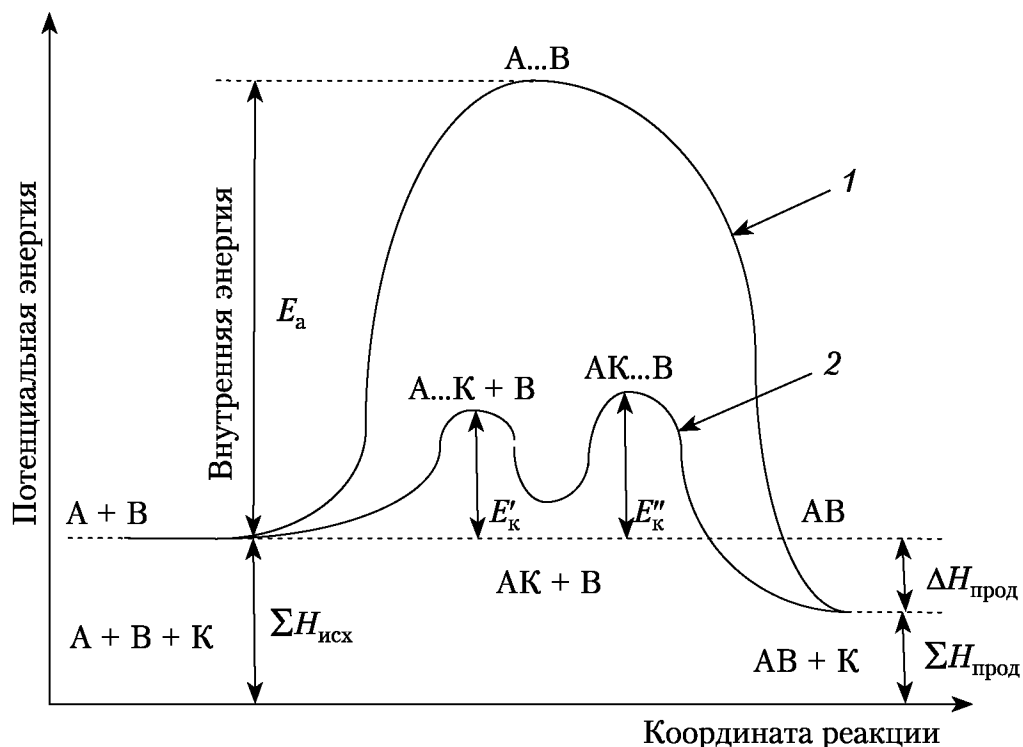


Рис. 1.4. Энергетические схемы реакции:

1 — без катализатора; 2 — с участием катализатора; H — внутреннее теплосодержание системы в исходном ($\Sigma H_{исх}$) и конечном ($\Sigma H_{прод}$) состояниях, ΔH — изменение внутреннего теплосодержания системы; E_a — энергия активации прямой реакции в отсутствие (E_a) и в присутствии катализатора (E_K)

Из рис. 1.4 видно, что в присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_K . Таким образом, основной причиной ускоряющего действия катализаторов является уменьшение энергии активации вследствие изменения пути протекания реакции. Снижение энергии активации в присутствии катализаторов ΔE_K тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2HI = H_2 + I_2$ при использовании в качестве катализатора золота снижается на 79 кДж, а в присутствии более активного катализатора, платины, на 115 кДж. Так как в уравнении Аррениуса значение ΔE_K входит в показатель, такие значения снижения ΔE_K приводят к увеличению скорости реакции в десятки и сотни тысяч раз.

Катализаторы обладают избирательным действием. Но некоторые из них, например вода и платиновые металлы, способны катализировать многие различные по характеру реакции. Действие катализаторов зависит от присутствия посторонних веществ. Некоторые из них способны усиливать (активировать) действие

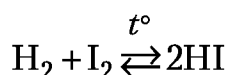
катализаторов и называются промоторами, а вещества, прекращающие действие катализаторов, называются каталитическими ядами.

1.2.5. Химическое равновесие.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Большинство реакций могут одновременно протекать в двух взаимно противоположных направлениях. Такие реакции называются *обратимыми*.

Например, процесс получения иодоводорода может быть представлен следующим уравнением:



Выражение закона действия масс для обеих реакций будет иметь вид:

$$V_{\text{пр}} = k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \text{ и } V_{\text{обр}} = k_2[\text{HI}]^2,$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой (пр) и обратной (обр) реакций соответственно.

На рис. 1.5 графически представлено изменение содержания иодоводорода в процессе этой обратимой реакции.

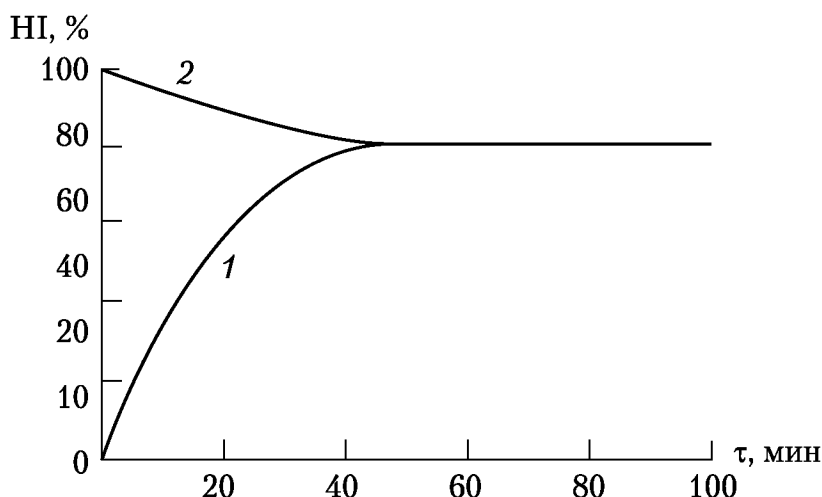


Рис.1.5. Изменение содержания иодоводорода в системе
 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$:

1— в результате реакции образования HI;
2 — в результате распада HI при 450°C

Очевидно, в начале реакции содержание HI возрастает (кривая 1), но по мере его накопления начинает протекать реакция в обрат-

ном направлении, и содержание HI уменьшается (кривая 2). В момент подвижного равновесия скорости прямой и обратной реакций выравниваются, число образующихся за единицу времени молекул равно числу распадающихся, поэтому кажется, что никаких изменений в системе не происходит и на графике появляется горизонтальный участок. В состоянии равновесия

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}, \quad k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot [\text{HI}]^2.$$

Отношение констант скорости прямой и обратной реакций для каждого процесса при данной температуре — величина постоянная, и называется *константой равновесия* (K_p):

$$k_1 / k_2 = \text{const} = K_p.$$

Соответственно, выражение ее через равновесные концентрации имеет вид

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Для реакции общего вида $a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightleftharpoons m\text{M} + n\text{N} + \dots$

$$K_p = \frac{[\text{M}]^m \cdot [\text{N}]^n \cdot \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots}.$$

Таким образом, отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных концентраций исходных веществ в момент подвижного равновесия есть величина постоянная. Численное значение K_p характеризует состояние равновесия системы. Чем больше величина K_p , тем полнее протекает прямая реакция. Константа равновесия зависит от природы взаимодействующих веществ и температуры и не зависит от присутствия катализатора, т.е. катализатор не смещает равновесие, а лишь ускоряет процесс его достижения. При изменении концентрации реагирующих веществ величина K_p также не изменяется, происходит нарушение равновесия и устанавливается новое равновесие, а K_p сохраняет свое значение.

Смещение химического равновесия. Влияние внешних факторов (изменение концентрации компонентов, давления в газообразных системах, температуры) на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению равновесия либо в сторону выхода продуктов реакции, либо в сторону исходных веществ. Это смещение качественно отражает *принцип Ле Шателье*.

При изменении внешних условий в равновесной системе происходит сдвиг равновесия, направленный в сторону протекания той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

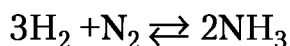
Так, например:

— повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону протекания эндотермической реакции, и наоборот;

— при увеличении давления в газообразных системах равновесие смещается в сторону реакции с меньшим числом молекул газа, т.е. с меньшим объемом;

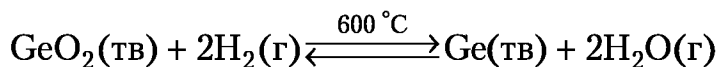
— при уменьшении давления — в сторону реакции с бóльшим числом молекул газа, т.е. с бóльшим объемом. Если же количество молекул газа не изменяется, т.е. $V_{\text{пр}}$ и $V_{\text{обр}}$ изменяются одинаково, равновесие не нарушается.

Таким образом, изменяя условия проведения реакции, можно смещать равновесие в нужную сторону, т.е. управлять течением химического процесса. Например, для реакции



в состоянии равновесия увеличение общего давления приведет к смещению равновесия в сторону реакции образования аммиака, так как при протекании прямой реакции происходит уменьшение давления вследствие уменьшения количества молей газообразных веществ. Увеличение давления водорода H_2 или азота N_2 также приведет к смещению равновесия в сторону образования аммиака NH_3 , а увеличение концентрации аммиака — к смещению равновесия в обратную сторону.

Химическое равновесие в гетерогенных системах. При расчете константы равновесия для гетерогенной системы концентрация твердой фазы не учитывается, так как является величиной постоянной. Например, для реакции получения германия



константа равновесия определяется соотношением равновесных концентраций или парциальных давлений водяного пара и водорода:

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{[p_{\text{H}_2\text{O}}]^2}{[p_{\text{H}_2}]^2}$$

В случае данной реакции при изменении общего давления равновесие не нарушается, и сместить его можно изменением температуры или давления одного из газообразных компонентов.

1.3. Примеры решения задач

1. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 20° до 40°С, если температурный коэффициент реакции равен трем?

Решение.

$$V_{40^{\circ}} = V_{20^{\circ}} \cdot 3^{\frac{40-20}{10}} = V_{20^{\circ}} \cdot 3^2 = 9V_{20^{\circ}}.$$

При повышении температуры с 20° до 40°С скорость реакции возрастет в 9 раз.

2. В реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ исходные концентрации иода и водорода равны каждая по 1 моль/л. Вычислите равновесные концентрации веществ при 450°С, если константа равновесия (K_p) равна 50.

Решение. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$. Представим все данные в виде таблицы (табл. 1.1), обозначив концентрации в (моль/л): C_0 — начальные концентрации; ΔC — прореагировало каждого реагента к моменту равновесия; $[C]$ — равновесные концентрации.

Таблица 1.1

Вещество	C_0	ΔC	$[C]$
H_2	1	$x (-)$	$1 - x$
I_2	1	$x (-)$	$1 - x$
HI	0	$2x (+)$	$2x$

Подставим значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия (K_p):

$$K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 50.$$

Извлечем квадратный корень:

$$\frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 50; \frac{2x}{1-x} = 7; x = 0,78.$$

Равновесные концентрации будут равны:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1 - x = 1 - 0,78 = 0,22;$$

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \cdot 0,78 = 1,56.$$

Контрольные вопросы и задания

1. Что называется тепловым эффектом реакции и в каких единицах обычно измеряют тепловой эффект химической реакции?

2. В чем состоит первый закон термодинамики? Запишите его математическое выражение.

3. Что называется энтальпией и каков ее физический смысл?

4. Каковы знаки ΔH° в экзо- и эндотермических реакциях? Каковы особенности написания термохимических и термодинамических уравнений реакций?

5. Как формулируются закон Гесса и следствие из него?

6. Что называется энтропией, каков ее физический смысл и каково ее изменение в самопроизвольно протекающих процессах?

7. Как рассчитать ΔG° химической реакции и какова ее размерность?

8. Как рассчитывается константа равновесия по значению ΔG° реакции?

9. Какие системы называются:

- гомогенными;
- гетерогенными?

10. Какие факторы влияют на скорость химических реакций?

11. В чем состоит закон действия масс? Напишите его выражение для следующих реакций, протекающих в обратном направлении:

- а) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$
- б) $3\text{SiH}_4(\text{г}) + 4\text{NH}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4(\text{тв}) + 12\text{H}_2(\text{г})$
- в) $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$
- г) $\text{SiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{тв}) + 4\text{HCl}(\text{г})$

Каков физический смысл константы скорости химической реакции и от каких факторов зависит ее величина?

12. Какими законами описывается влияние температуры на скорость химических процессов? Напишите уравнения Вант-Гоффа и Аррениуса. Каков физический смысл температурного коэффициента реакции и энергии активации?

13. Каков физический смысл константы равновесия и от каких факторов она зависит? Напишите выражения констант равновесия для следующих реакций:

- а) $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$
- б) $3\text{SiH}_4(\text{г}) + 4\text{NH}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4(\text{тв}) + 12\text{H}_2(\text{г})$
- в) $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$
- г) $\text{SiCl}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{Si}(\text{тв}) + 4\text{HCl}(\text{г})$.

14. Сформулируйте принцип Ле Шателье. В каком направлении сместится равновесие в системе $3\text{SiH}_4(\text{г}) + 4\text{NH}_3(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4(\text{тв}) + 12\text{H}_2(\text{г})$ при:

- а) повышении давления;

- б) увеличении концентрации NH_3 ;
- в) увеличении концентрации H_2 ;
- г) снижении концентрации SiH_4 ?

15. Как изменится скорость реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при

- а) повышении давления в 2 раза;
- б) увеличении давления H_2 в 3 раза?

Тесты

1. Укажите, в каких единицах обычно измеряют тепловой эффект химической реакции:

- 1) моль/л; 2) кДж/моль; 3) Дж/г; 4) кДж/кг; 5) кДж/л.

2. Определите знак изменения энтропии ΔS_{298}° в реакции $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$:

- 1) $\Delta S = 0$; 2) $\Delta S > 0$; 3) $\Delta S < 0$; 4) $\Delta S \geq 0$.

3. Укажите функцию, характеризующую тепловой эффект реакции (при $P = \text{const}$):

- 1) энтропия;
- 2) внутренняя энергия (ΔU , при $P = \text{const}$);
- 3) энтальпия;
- 4) свободная энергия.

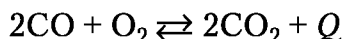
4. Укажите, что характеризует в системе энтропия:

- 1) энергетическое состояние системы;
- 2) меру упорядоченности системы;
- 3) максимальный выход продукта реакции;
- 4) тепловой эффект реакции.

5. Укажите, по какой формуле можно рассчитать свободную энергию Гиббса (ΔG°):

- 1) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$;
- 2) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - U\Delta S$;
- 3) $\Delta G^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S$;
- 4) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S$.

6. Укажите выражение закона действия масс для реакции

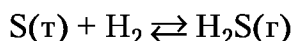


- 1) $V = k [\text{CO}] [\text{O}_2]$; 2) $V = k [\text{CO}]$;
- 3) $V = k [\text{O}_2]$; 4) $V = k [\text{CO}]^2 [\text{O}_2]$

7. Укажите уравнение Аррениуса:

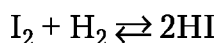
- 1) $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \frac{V_{t+10}}{V_t}$; 2) $V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}$;
- 3) $V = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$; 4) $k = K_0 e^{-E/RT}$

8. Укажите выражение, соответствующее константе равновесия для реакции



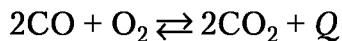
- 1) $K_p = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]}$; 2) $K_p = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}] \cdot [\text{H}_2]}$;
3) $K_p = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}] \cdot [\text{H}_2]^2}$; 4) $K_p = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2]}$.

9. Укажите, каким способом можно изменить константу равновесия газофазной реакции:



- 1) увеличением концентрации исходных веществ;
- 2) повышением температуры реакции;
- 3) снижением концентрации продуктов реакции;
- 4) никаким из перечисленных.

10. Укажите, каким из способов можно сместить равновесие газофазной экзотермической реакции в сторону образования углекислого газа:



- 1) повышением температуры;
- 2) повышением давления;
- 3) снижением парциального давления кислорода;
- 4) никаким из указанных.

Лабораторные работы

Работа № 1. Изучение влияния различных факторов на скорость химических реакций

Приборы и реактивы: водяная баня, стаканы объемом 200—250 мл, крышки с тремя отверстиями, термометры, секундомеры, конические пробирки, пипетки. Мрамор (кусочки), диоксид марганца, дистиллированная вода.

Растворы: соляной кислоты HCl (2 н.), серной кислоты H_2SO_4 (2 н. и разбавленный (1 : 200)) тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н. и разбавленный (1 : 200)), пероксида водорода H_2O_2 (10%-ный).

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

Вначале провести контрольный опыт. Для этого в пробирку поместить 3—5 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить 2—3 капли 2 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 . Наблюдать помутнение раствора, вызванное выделением свободной серы. Уравнение соответствующей реакции:



Повторить опыт, используя растворы реагентов разной концентрации. Для этого в три пробирки налить разбавленный (1 : 200) раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: в первую — 5 мл, во вторую — 10 мл, в третью — 15 мл. В первую пробирку добавить 10 мл воды, во вторую — 5 мл воды.

В три другие пробирки налить по 5 мл разбавленной (1 : 200) серной кислоты.

В пробирки с раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ разной концентрации поочередно прилить при помешивании по 5 мл приготовленного разбавленного (1 : 200) раствора серной кислоты H_2SO_4 и точно отметить (по секундомеру), через сколько секунд после добавления H_2SO_4 происходит помутнение растворов в каждой пробирке.

Полученные результаты записать в форму (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Данные опыта по изучению зависимости скорости реакции
от концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

Номер пробирки	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Время появления мути τ , с	$V = 1/\tau$
1	5	10	5		
2	10	5	5		
3	15	0	5		

Результаты опыта представить графически, отложив скорость реакции $V = 1/\tau$ на оси ординат, а концентрации растворов — на оси абсцисс.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции

Три стакана объемом 200—250 мл наполнить на 2/3 водой и накрыть каждый крышкой с тремя отверстиями.

В одно отверстие каждой крышки поместить термометр, в другое — коническую пробирку с 2 н. раствором серной кислоты и опущенной в нее пипеткой, в третье — пробирку с 10 каплями 1 н. раствора тиосульфата натрия.

Первый стакан оставить при комнатной температуре; содержимое второго и третьего поочередно нагреть на водяной бане. Второй стакан — до температуры на 10° выше, чем первый, а третий — на 10° выше, чем второй.

Не вынимая пробирки с тиосульфатом натрия из стаканов, добавить в них по 1 капле 2 н. раствора серной кислоты из того же стакана.

Секундомером отметить время от момента добавления кислоты до появления заметного помутнения раствора в каждом из стаканов. Полученные результаты записать в форму (табл. 1.3).

Таблица 1.3

**Данные опыта по изучению зависимости скорости реакции
от температуры**

Номер стакана	Температура	Время появления мути τ , с	$V = 1/\tau$
1			

Номер стакана	Температура	Время появления мути τ , с	$V = 1/\tau$
2			
3			

Результаты опыта представить графически, отложив скорость реакции $V = 1/\tau$ на оси ординат, а температуру проведения опыта — на оси абсцисс.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры для данного опыта. Определить температурный коэффициент скорости для данной реакции.

Опыт 3. Влияние катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода

В пробирку внести 3—5 капель 10%-ного раствора пероксида водорода. Отметить, что в обычных условиях заметного разложения не наблюдается. К раствору добавить несколько крупинок диоксида марганца. Отметить выделение газа. Поднести к отверстию пробирки тлеющую лучинку. Что происходит? Какой газ выделяется?

Написать уравнение соответствующей реакции.

Сделать вывод о влиянии диоксида марганца на скорость реакции разложения пероксида водорода.

Опыт 4. Влияние величины поверхности раздела реагирующих веществ на скорость химической реакции в гетерогенной системе

Взять два одинаковых кусочка мрамора, один из них измельчить в порошок. Кусочек мрамора положить в одну пробирку, а порошок высыпать в другую. В обе пробирки добавить по 10 капель соляной кислоты. Наблюдать полное растворение мрамора. Отметить различную скорость выделения CO_2 в обоих случаях. Написать уравнение соответствующей реакции.

Работа № 2. Химическое равновесие

Приборы и реактивы: штатив с коническими пробирками; пипетки; две сообщающиеся колбы, заполненные диоксидом азота NO_2 , находящимся в равновесии с его димером N_2O_4 ; стаканы с горячей и холодной водой; хлорид калия KCl (кристаллический), ацетат натрия (кристаллический), раствор фенолфталеина.

Растворы: серной кислоты H_2SO_4 (2 н.), щелочи NaOH (2 н.), хлорида железа(III) (0,00025 н. и насыщенный), роданида калия KSCN (0,00025 н. и насыщенный), бихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (10%-ный).

Опыт 1. Влияние концентрации веществ на смещение равновесия в обратимой реакции получения роданида железа

При взаимодействии ионов железа(III) с роданид-ионами образуется ряд комплексных соединений. Интенсивность окраски изменяется с уве-

личением числа лигандов от бледно-желтой для $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ до кроваво-красной для $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

В четыре пробирки внести по 5–7 капель 0,00025 н. растворов хлорида железа(III) и роданида калия; растворы перемешать. Пробирки поставить в штатив. Первую пробирку оставить в качестве контрольной, во вторую пробирку добавить 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа(III), в третью — 1 каплю насыщенного раствора роданида калия, в четвертую — несколько кристалликов хлорида калия. Сравнить интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски раствора в контрольной пробирке.

Составить уравнение соответствующей обратимой реакции. Написать выражение константы равновесия. Указать направление смещения равновесия в каждой из пробирок.

Опыт 2. Влияние температуры на смещение химического равновесия

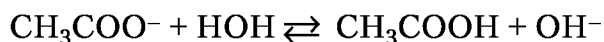
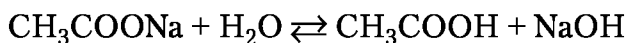
1. Смещение равновесия в системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$.

Диоксид азота существует в виде смеси бесцветного мономера NO_2 и димера N_2O_4 , имеющего бурую окраску. При изменении температуры наблюдается изменение их количественного соотношения, сопровождающееся изменением окраски от бледно-желтой до бурой.

Взять две сообщающиеся колбы, заполненные диоксидом азота NO_2 , находящимся в равновесии с его димером N_2O_4 . Одну колбу опустить в стакан с горячей водой, другую — в стакан с холодной водой. Наблюдать изменение окраски смеси газов в колбах. Отметить смещение равновесия в каждой колбе. Вынуть колбы из стаканов, через некоторое время отметить изменение окраски в этом случае. Объяснить результаты наблюдений исходя из принципа Ле Шателье.

2. Смещение равновесия при нагревании кристаллогидрата ацетата натрия.

При нагревании кристаллогидрата ацетата натрия происходят процессы дегидратации и взаимодействия ацетат-иона с водой (гидролиз):

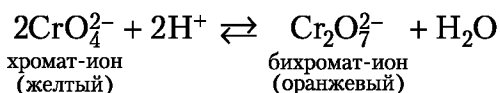


Раствор приобретает щелочную реакцию среды вследствие образования сильного основания NaOH .

В пробирку поместить кристаллический ацетат натрия, прилить 5–6 капель воды и добавить 2–3 капли раствора фенолфталеина. Слегка нагреть пробирку, наблюдать появление окраски. Охладить раствор, наблюдать исчезновение окраски.

Опыт 3. Влияние реакции среды на смещение химического равновесия. Смещение равновесия в системе хромат — бихромат

В растворах, содержащих шестивалентный хром, существует равновесие:



Изменение концентрации ионов водорода смещает это равновесие, что сопровождается изменением окраски.

В пробирку поместить небольшое количество раствора $K_2Cr_2O_7$. К этому раствору по каплям добавить раствор щелочи и наблюдать изменение окраски. Когда раствор станет желтым, добавить по каплям раствор серной кислоты, наблюдать появление оранжевой окраски. После этого снова добавить щелочи, наблюдать возвращение желтой окраски.

Глава 2

РАСТВОРЫ

2.1. Общие представления о растворах

Все дисперсные системы можно разделить на истинные растворы, коллоиды и механические смеси (взвеси).

Деление это условно и основано на различии размеров частиц компонентов системы. Считается, что истинный раствор образуют частицы с диаметром меньше 1 нм, а при размере частиц больше 100 нм они образуют гетерогенную смесь. Среднее положение между истинными растворами и механическими смесями занимают коллоидные растворы.

Истинные растворы — гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов и способные в известных пределах к непрерывному изменению состава.

Д. И. Менделеев впервые показал, что растворение является не только физическим, но и одновременно химическим процессом. При растворении какого-либо твердого вещества молекулы или ионы отрываются от поверхности твердого вещества и равномерно распределяются во всем объеме растворителя. Затем происходит химическое взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, в результате чего образуются соединения, называемые *сольватами*. Если растворитель — вода, то эти соединения называются *гидратами*. Процесс образования сольватов или гидратов называется соответственно *сольватацией* или *гидратацией*.

Растворение кристаллических веществ в воде — это процесс, состоящий из двух последовательных стадий, каждая из которых сопровождается тепловым эффектом:

- 1) разрушение кристаллической решетки растворяющегося вещества на отдельные частицы (эта стадия процесса требует затраты энергии $(+\Delta H_1)$);

- 2) гидратация (сопровождается выделением энергии $(-\Delta H_2)$).

Наблюдаемый тепловой эффект растворения является алгебраической суммой тепловых эффектов обеих стадий:

$$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

В зависимости от преобладания значений ΔH_1 или ΔH_2 процесс растворения будет экзотермическим ($\Delta H_2 > \Delta H_1$) или эндотермическим ($\Delta H_2 < \Delta H_1$).

Растворимость (способность вещества растворяться в данном растворителе) зависит как от природы растворителя, так и от природы растворенного вещества. Мерой растворимости вещества при данной температуре служит концентрация его насыщенного раствора.

Существуют ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные растворы.

Растворимость твердых веществ с повышением температуры, как правило, увеличивается, но для каждого вещества в различной степени (рис. 2.1).

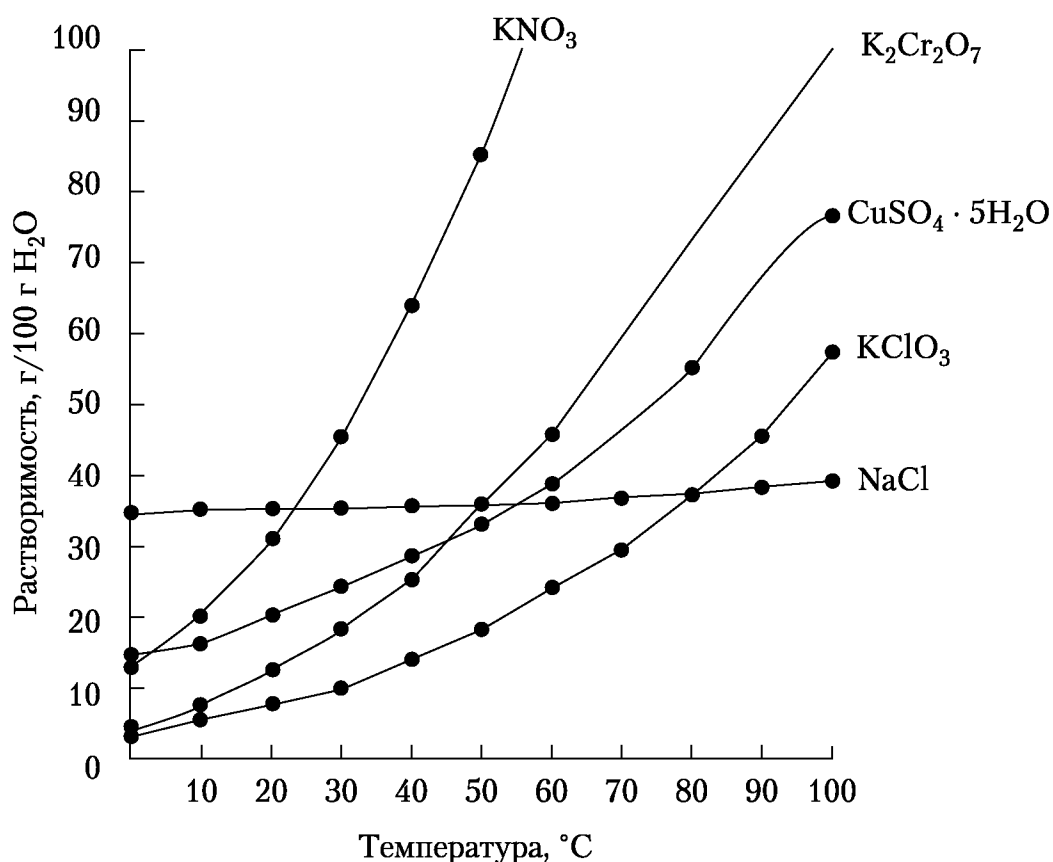


Рис. 2.1. Зависимость растворимости различных солей от температуры

Так, в случае NaCl она практически не меняется, а для гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворимость с повышением температуры понижается.

Растворимость жидкостей в жидкостях неодинакова. Например, вода и спирт смешиваются в любых отношениях, другие же растворяются до известного предела. Так, если взбалтывать эфир с водой, то образуется два слоя: верхний слой — насыщенный раствор воды в эфире, нижний — насыщенный раствор эфира в воде.

Растворимость газов в жидкостях также различна. Например, азот, водород очень мало растворимы в воде, а растворимость аммиака очень велика, что объясняется его химическим взаимодействием с водой и сильной гидратацией растворенных молекул. Растворимость газов зависит от температуры и давления. При растворении газов в воде выделяется теплота, поэтому при повышении температуры в соответствии с принципом Ле Шателье растворимость газов уменьшается. Зависимость растворимости газов от давления выражается *законом Генри—Дальтона*.

Растворимость газа при данной температуре прямо пропорциональна его давлению в газообразной фазе.

2.1.1. Способы выражения концентрации растворов

Важной характеристикой раствора является его состав, который выражают концентрацией растворенных компонентов. Различают массовые и объемные, размерные и безразмерные концентрации («доли»). Удобство способа выражения состава в долях заключается в независимости данных от агрегатного состояния объекта. Доля означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. Различают массовую (ω), объемную (σ), молярную (χ) доли (которые можно выражать в процентах):

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}, \sigma = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{общ}}}, \chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{общ}}},$$

где n — количество вещества, равное отношению массы вещества к его молярной массе ($m_{\text{в-ва}}/M_{\text{в-ва}}$).

Массовую долю, выраженную в процентах, называют *процентной концентрацией* и обозначают $C\%$ (масса вещества в 100 г раствора). Для оценки малых содержаний веществ долю можно выражать в миллионных долях (ppm), миллиардных долях (ppb), триллионных долях (ppt). При этом долю (ω , σ или χ) следует умножить на 10^6 , 10^9 или 10^{12} для получения удобного числа.

Пример¹

Содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составляет 5,5 мг в 1 л. Выразите массовую долю содержания аскорбиновой кислоты.

Решение. Массовая доля аскорбиновой кислоты в растворе (учитывая, что 1 л раствора имеет массу 10^3 г) равна:

$$\omega = 5,5 \cdot 10^{-3} / 10^3 = 5,5 \cdot 10^{-6}.$$

Переведем это число в единицы ppm (млн⁻¹):

$$\omega = 5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 5,5 \text{ ppm}.$$

Для выражения содержания количества вещества в определенном объеме раствора применяются различного вида концентрации растворов.

Молярная концентрация C_M — отношение количества молей растворенного вещества к общему объему раствора (моль/л, количество молей вещества в 1 л раствора):

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

Молярная концентрация эквивалентов, или *нормальная концентрация* C_N , н. — отношение количества эквивалентов (эквивалент — это количество вещества, которое нацело реагирует с 1 молем атомов водорода или вытесняет это количество водорода из его соединений) растворенного вещества к общему объему раствора (моль-экв/л, количество моль-эквивалентов вещества в 1 л раствора):

$$C_N = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\mathcal{E} \cdot V_{\text{р-ра}}}.$$

Эквивалентная масса (\mathcal{E}) соотносится с молярной массой для кислот, оснований, оксидов и солей следующим образом:

$$\mathcal{E}_{\text{кис}} = \frac{M}{n_{\text{H}^+}}, \quad \mathcal{E}_{\text{осн}} = \frac{M}{n_{\text{OH}^-}}, \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = \frac{M}{n_{\text{Me}} \cdot B_{\text{Me}}},$$

где n_{H^+} — основность кислоты (кис); n_{OH^-} — кислотность основания (осн); B_{Me} — степень окисления катиона металла в оксиде или соли; n_{Me} — индекс числа атомов металла.

Например:

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M/2 = M \cdot 1/2;$$

¹ Основы аналитической химии в двух книгах. Кн. 1 / под ред. Ю. А. Золотова. М. : Высшая школа, 2002.

$$\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M \cdot 1/3;$$

$$\mathcal{E}(\text{Ba}(\text{OH})_2) = M \cdot 1/2;$$

$$\mathcal{E}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M \cdot 1/6.$$

Отношения (1/2, 1/3, 1/6), значения, на которые следует умножать молярную массу (M) при расчете значения \mathcal{E} соединения, называются *факторами эквивалентности вещества* (f).

Отсюда следует, что для кислот, оснований, солей и оксидов при пересчете молярной концентрации в нормальную следует значение C_m разделить на фактор эквивалентности:

$$C_n = C_m / f.$$

Моляльная концентрация C_m — отношение количества растворенного вещества к массе растворителя (моль/кг, количество молей вещества в 1000 г растворителя):

$$C_m = \frac{n_{(\text{в-ва})} \cdot 1000}{m_{(\text{р-ля})}} \text{ или } C_m = \frac{m_{(\text{в-ва})} \cdot 1000}{M_{(\text{в-ва})} \cdot m_{(\text{р-ля})}}.$$

В аналитической химии используется *титр* T — количество граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора (г/мл):

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

2.2. Растворы неэлектролитов и электролитов.

Физические свойства растворов неэлектролитов

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы, а поэтому проводящие электрический ток, называют *электролитами*. Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются и не проводят электрический ток, называют *неэлектролитами*. К электролитам относятся кислоты, основания и соли, к неэлектролитам — большинство органических соединений.

В первую очередь рассмотрим некоторые свойства разбавленных растворов неэлектролитов.

2.2.1. Давление насыщенного пара раствора.

Первый закон Рауля

Давление насыщенного пара является важным свойством растворов, с которым связан и ряд других свойств. В результате естественного испарения над жидкостью образуется пар. Одновременно с ним

протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$), которое при данной температуре характеризуется давлением насыщенного пара.

Поверхность растворителя состоит только из молекул растворителя. Поверхность же раствора состоит из молекул растворителя и растворенного вещества. Поэтому единица поверхности растворителя содержит большее количество молекул растворителя, чем единица поверхности раствора. В случае нелетучего растворенного вещества с поверхности раствора испаряются только молекулы растворителя, поэтому в единицу времени с поверхности растворителя испаряется большее число молекул, чем с поверхности раствора. Уменьшению числа молекул, испаряющихся с поверхности раствора, способствует и процесс гидратации (сольватации), приводящий к образованию более или менее прочных гидратов (сольватов), что затрудняет переход молекул растворителя в пар. Следовательно, при одной и той же температуре давление пара растворителя над раствором всегда ниже давления пара над чистым растворителем. На рис. 2.2 представлена зависимость давления насыщенного пара от температуры (T) над чистой водой (C_0) и над растворами разной концентрации (причем $C_2 > C_1$).

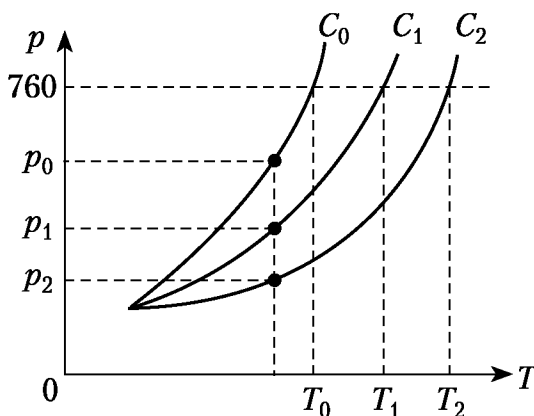


Рис. 2.2. Зависимость давления насыщенного пара над растворителем (C_0) и над раствором

Как видно из рис. 2.2, давление насыщенного пара самое высокое над водой и с увеличением концентрации раствора уменьшается. Разность между давлением пара чистого растворителя и растворителя над раствором называется понижением давления пара растворителя и обозначается Δp :

$$\Delta p = p_0 - p,$$

где p_0 — давление пара растворителя над чистым растворителем; p — давление пара растворителя над раствором.

Зависимость понижения давления насыщенного пара от концентрации установлена французским ученым Раулем.

Понижение давления пара растворителя над раствором при постоянной температуре пропорционально молярной доле растворенного вещества.

Эту зависимость называют *первым законом Рауля* и выражают уравнением

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{n}{N + n},$$

где Δp — понижение давления пара; p_0 — давление пара растворителя над чистым растворителем; n — число молей растворенного вещества; N — число молей растворителя. Отношение $n/(n + N)$ — молярная доля растворенного вещества (χ).

Приведенные уравнения и расчеты по ним справедливы только для разбавленных растворов и нелетучих растворенных веществ. С увеличением концентрации раствора наблюдаются отклонения от законов Рауля, и тем бóльшие, чем выше концентрация раствора.

2.2.2. Температура кипения и замерзания растворов. Второй закон Рауля

Из понижения давления пара растворителя над раствором вытекают два других явления: повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Раствор кипит, когда давление насыщенного пара равно атмосферному давлению. Как видно из рис. 2.2, температура кипения чистого растворителя (T_0) ниже, чем температура кипения растворов с увеличивающейся концентрацией (T_1 и T_2).

Повышение температуры кипения раствора ($\Delta t_{\text{кип}}$) рассчитывается по формуле

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_m,$$

где $K_{\text{эб}}$ — эбулиоскопическая константа, являющаяся характеристикой растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества; C_m — моляльная концентрация раствора. Если растворителем является вода, температура кипения раствора ($^{\circ}\text{C}$) рассчитывается по формуле

$$t_{\text{кип}} = 100 + \Delta t_{\text{кип}}.$$

Жидкость замерзает при той же температуре, при которой давление пара вещества в твердом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии. Например, давление пара льда и давление пара воды одинаково и равно 4,6 мм рт. ст. (613 Па) при 0°C. Если же взять раствор какого-либо вещества в воде, то, вследствие понижения давления пара при 0°C, он будет обладать меньшим давлением пара, чем над чистой водой. Лишь при некоторой температуре, лежащей ниже нуля, давление над раствором уменьшается настолько, что становится равным давлению пара льда при такой же температуре. Таким образом, раствор будет замерзать не при 0°C, а при более низкой температуре, при которой давление пара раствора становится равным давлению пара льда, температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора ($\Delta t_{\text{зам}}$) рассчитывается по формуле

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

где $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая константа, являющаяся характеристикой растворителя и так же, как и эбулиоскопическая, не зависящая от природы растворенного вещества. Если растворителем является вода, температура замерзания раствора (°C) рассчитывается по формуле

$$t_{\text{зам}} = 0 - \Delta t_{\text{зам}}.$$

Ниже приведены значения эбулиоскопических и криоскопических констант для различных растворителей.

Таблица 2.1

**Эбулиоскопические и криоскопические константы
растворителей**

Растворитель	$K_{\text{эб}}$	$K_{\text{кр}}$
Вода (H ₂ O)	0,52	1,86
Бензол (C ₆ H ₆)	2,57	5,10
Этиловый спирт (C ₂ H ₅ OH)	1,16	—
Уксусная кислота (CH ₃ COOH)	3,1	3,90

Итак, *второй закон Рауля* является следствием из первого и формулируется следующим образом.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества.

Определив экспериментально $\Delta t_{\text{кип}}$ или $\Delta t_{\text{зам}}$ и зная значения $K_{\text{эб}}$ и $K_{\text{кр}}$, можно определить молярную массу растворенного веществ, используя выражение моляльной концентрации (C_m)

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$$M_{\text{в-ва}} = \frac{K_{\text{эб}} \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}} \text{ или } M_{\text{в-ва}} = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}}}.$$

2.2.3. Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа

Изучение разбавленных растворов показало, что в таких растворах, как и в газах, благодаря диффузии создается и поддерживается одинаковая во всем объеме концентрация вещества. Однако если взять сосуд с полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы воды, наблюдается иная картина. Поместим (рис. 2.3) в одну часть (а) такого сосуда раствор, например, сахара, а в другую (б) — воду.

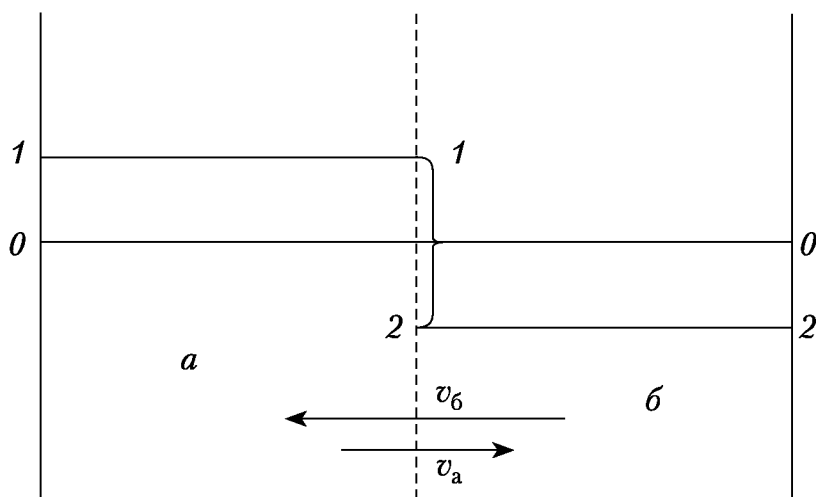


Рис. 2.3. Схема возникновения осмотического давления

Преимущественная односторонняя диффузия растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**.

Молекулы сахара не могут проходить через полупроницаемую перегородку, занимая часть ее поверхности в половине сосуда (а). Поэтому скорость диффузии молекул воды из части сосуда (б) будет много больше скорости ее диффузии из раствора сахара из части (а) (см. рис. 2.3). Это приводит к изменению уровней

жидкости в сосуде: в части (а) уровень повышается до отметки 1, а в части (б) понижается до отметки 2. После установления равновесия из-за разностей уровней в частях сосуда (а) и (б) возникший столб жидкости оказывает давление, которое называется *осмотическим давлением*.

Первые измерения осмотического давления были произведены П. Ф. Пфейфером. Он установил, что:

- 1) при постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации растворенного вещества;
- 2) при постоянном давлении осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре.

В 1886 г. Вант-Гофф указал, что между этими положениями и газовыми законами Бойля — Мариотта и Гей-Люссака имеется полная аналогия, и осмотическое давление может быть рассчитано по формуле

$$P_{\text{осм}} = \frac{n}{V} \cdot RT,$$

где n — число молей растворенного вещества; V — объем раствора; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Отношение числа молей к объему раствора представляет собой его молярную концентрацию ($C_{\text{м}} = n / V$), поэтому осмотическое давление можно вычислить по формуле

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} RT,$$

известной как *закон Вант-Гоффа*.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая тот же объем раствора при той же температуре

Закон применим лишь к разбавленным растворам неэлектролитов, в которых можно пренебречь взаимодействием молекул, ионов и атомов друг с другом и молекулами растворителя.

Растворы, имеющие одинаковое значение осмотического давления, называются *изотоническими*.

Осмоз имеет большое значение для жизнедеятельности животных и растений. Процессы усвоения пищи, обмена веществ тесно связаны с избирательной проницаемостью стенок клеток живых организмов. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления. В тканях растений,

всасывающих воду из почвы, осмотическое давление достигает 5—20 атм (516,6—2066,5 кПа), а у некоторых растений пустынь и солончаков даже 170 атм (17 561 кПа).

Существует понятие *обратного осмоса*. Это процесс, в котором с помощью давления принуждают растворитель (обычно воду) проходить через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, т.е. в обратном для осмоса направлении, преодолев осмотическое давление. При этом мембрана пропускает растворитель, но не пропускает некоторые растворенные в нем вещества.

Обратный осмос используют с 1970-х гг. при очистке и опреснении воды для самых разных нужд. На рис. 2.4 представлена схема установки обратного осмоса для получения питьевой воды из морской.

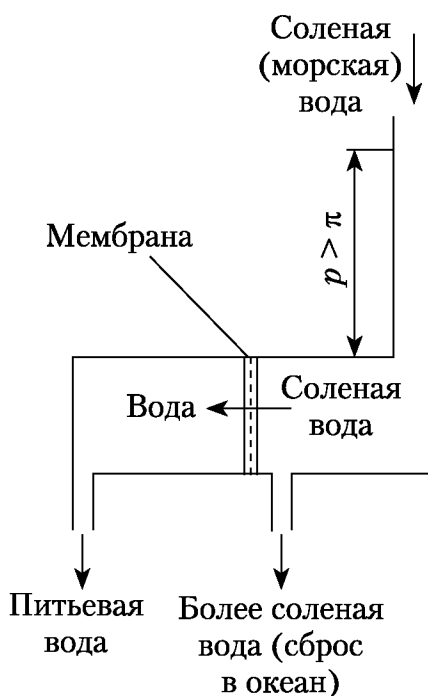


Рис. 2.4. Схема установки обратного осмоса

2.3. Законы для растворов электролитов

Как уже говорилось, вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы и образующие благодаря этому растворы, проводящие электрический ток, называются *электролитами*.

Вещества, которые в растворе полностью распадаются на ионы, называются *сильными электролитами*. Вещества, которые распадаются на ионы частично, относятся к *слабым электролитам*.

Экспериментально было установлено, что водные растворы электролитов не подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля, выведенным для неэлектролитов.

Так как при электролитической диссоциации суммарное число частиц (молекул и ионов) в растворе больше числа растворенных молекул, то в растворах электролитов относительное повышение давления насыщенного пара, повышение температуры кипения и замерзания растворов, а также осмотическое давление ($\Delta p/p_0$, $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$), определенные опытным путем, выше рассчитанных теоретически по законам для неэлектролитов.

Для того чтобы математические выражения законов Вант-Гоффа и Рауля были справедливыми и для разбавленных растворов электролитов, вводится поправочный коэффициент i — *изотонический коэффициент*, или *коэффициент Вант-Гоффа*.

Экспериментально определил и обосновал значение i на основании своей теории электролитической диссоциации С. Аррениус. При делении экспериментальной величины $\Delta t_{\text{зам}}$ на $K_{\text{кр}}$ получают значение изотонического коэффициента. Для водных растворов

$$i = \frac{\Delta t_{\text{зам}}}{1,86}.$$

Для растворов электролитов формулы законов Рауля и Вант-Гоффа примут следующий вид:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in}{N + in}, \quad \Delta t_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}} \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_m, \quad P_{\text{осм}} = i C_m RT.$$

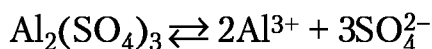
Изотонический коэффициент представляет собой меру увеличения числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации. Он показывает, во сколько раз величины Δp , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$, определенные для электролитов (эл), будут больше, чем рассчитанные по формулам для неэлектролитов (нэ).

$$i = \frac{\Delta p_{\text{эл}}}{\Delta p_{\text{нэ}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип эл}}}{\Delta t_{\text{кип нэ}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам эл}}}{\Delta t_{\text{зам нэ}}} = \frac{P_{\text{осм эл}}}{P_{\text{осм нэ}}} = \frac{\sum \text{Молекул} + \text{Ионов}}{\text{Исходное число молекул}}.$$

Для растворов неэлектролитов изотонический коэффициент $i = 1$, для растворов электролитов $i > 1$. Изотонический коэффициент i связан со степенью диссоциации α :

$$i = 1 + \alpha (k - 1) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i - 1}{k - 1},$$

где k — сумма частиц, образующихся при диссоциации электролита, например



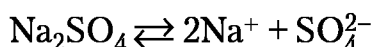
$$k = 2 + 3 = 5.$$

2.4. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации

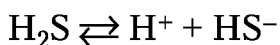
Электролитическая диссоциация — это способность молекул в растворе или расплаве распадаться на ионы.

С. Аррениус впервые показал, что между способностью растворов электролитов проводить ток и неподчинением их законам Вант-Гоффа и Рауля существует глубокая связь. Он предположил, что оба эти явления вызываются одной причиной — полной или частичной диссоциацией молекул электролитов на ионы при их растворении. Гипотеза эта стала называться *теорией электролитической диссоциации*.

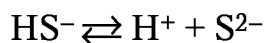
Согласно этой теории молекулы электролитов полностью или частично распадаются на противоположно заряженные ионы:



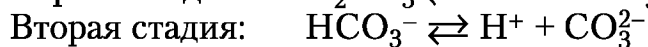
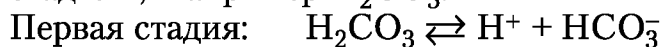
К электролитической диссоциации способны не только нейтральные молекулы, но и ионы, например



и далее



Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, по стадиям, например H_2CO_3 :



Чтобы вещество было в воде электролитом, его молекула должна быть полярной. Полярная молекула вещества окружается полярными молекулами воды, которые разъединяют эту молекулу на две противоположные частицы — ионы. Это и есть *диссоциация* электролита

Способность электролита к диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации. Так как процесс электролитической диссоциации обратим, в растворах электролитов наряду с ионами присутствуют молекулы, которые не продиссоциировали. Степень диссоциации (α) показывает отношение числа диссоциированных на ионы молекул ($C_{\text{и}}$) к общему числу растворенных молекул (ее выражают и в процентах):

$$\alpha = \frac{C_{\text{и}}}{C_{\text{м}}}.$$

Если степень диссоциации $\alpha = 80\%$, то это означает, что из 100 молекул электролита 80 распались на ионы, а 20 остались в виде молекул.

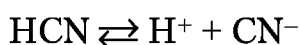
Степень диссоциации зависит от: природы электролита, температуры, концентрации.

По степени электролитической диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты делятся:

- на слабые, $\alpha \leq 0,03$ или $\alpha \leq 3\%$;
- средние, $0,03 < \alpha < 3$ или $3 < \alpha < 30\%$;
- сильные $\alpha > 0,3$ или $\alpha > 30\%$.

Все указанные значения α относятся к децимолярной (0,1 М) концентрации растворов. Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации

Константа диссоциации — это константа равновесия системы, возникающей в растворе слабого электролита при его диссоциации, например

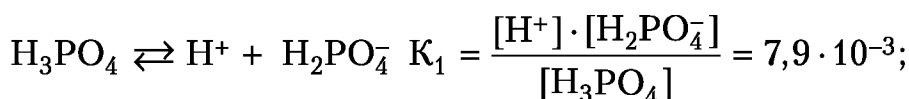


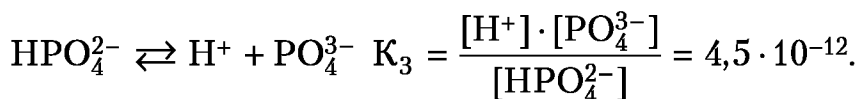
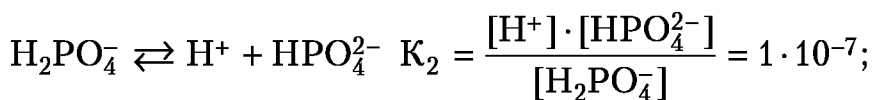
Применив закон действующих масс, получим

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10}.$$

Значение константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ зависит от природы электролита и от температуры и является постоянной величиной для данного электролита при данной температуре.

Молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 диссоциирует по трем ступеням, и каждая стадия характеризуется своей величиной константы диссоциации:





Как видно из этих данных, процесс диссоциации слабого электролита (слабой кислоты) определяется главным образом диссоциацией по первой ступени.

2.4.1. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации. Закон разбавления Оствальда

Для слабого бинарного (диссоциирующего на два иона) электролита АВ



константа диссоциации принимает следующий вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}.$$

Если C — исходная концентрация вещества; α — степень диссоциации, то концентрация ионов равна: $[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул: $[\text{AB}] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$.

Подставив полученные выражения в формулу константы диссоциации, получаем

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}; \quad K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для слабых электролитов α мала, тогда $1 - \alpha \approx 1$, $K \approx C\alpha^2$ и

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}.$$

Приведенное уравнение выражает *закон разбавления Оствальда*. Как видно из уравнения, при разбавлении растворов (уменьшении концентрации) слабых электролитов число диссоциированных молекул увеличивается, а следовательно, возрастает и степень электролитической диссоциации.

2.5. Состояние сильных электролитов в растворе

Сильные электролиты диссоциированы в растворах нацело. В этих растворах не обнаружено недиссоциированных молекул,

т.е. процесс диссоциации необратим, и константа равновесия не имеет смысла. В связи с этим к растворам сильных электролитов неприменим закон действующих масс. Установлено, однако, что величина электропроводности раствора сильного электролита не соответствует полной диссоциации вещества на ионы. Это объясняется тем, что электропроводность растворов зависит не только от степени диссоциации электролита, но и от подвижности ионов.

При растворении и диссоциации кристаллических веществ, например NaCl или KCl, в раствор переходят гидратированные ионы, а не молекулы электролита. Полярные молекулы воды образуют вокруг ионов Na^+ , K^+ и Cl^- гидратные оболочки — «шубы», между которыми возникают электростатические силы притяжения, что и приводит к снижению подвижности ионов. Межионные силы не только понижают электропроводность раствора, но и влияют на другие свойства: давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания растворов, осмотическое давление, способность ионов к химическим реакциям. Поэтому степень диссоциации сильного электролита, определенная по данным электропроводности и других физических свойств, всегда ниже истинного значения и называется *«кажущейся»*, а концентрация ионов — *эффективной концентрацией* или *активностью* ионов.

Под активностью иона понимают ту эффективную («кажущуюся») его концентрацию, которая соответствует определенным свойствам раствора. Активность иона (a) пропорциональна его концентрации:

$$a_{\text{иона}} = f \cdot C_i$$

где f — коэффициент активности.

В водных растворах *коэффициент активности зависит от концентрации и величины зарядов всех присутствующих ионов*. Для характеристики этой зависимости введено понятие *ионной силы раствора* (μ). Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов z :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2.$$

Пример

Вычислить ионную силу раствора, в 1 л которого содержится 0,5 моля CaCl_2 и 0,1 моля HCl .

$$\mu = \frac{1}{2}\{[\text{Ca}^{2+}] \cdot z_{(\text{Ca}^{2+})}^2 + 2[\text{Cl}^-] \cdot z_{(\text{Cl}^-)}^2 + [\text{H}^+] \cdot z_{(\text{H}^+)}^2 + [\text{Cl}^-] \cdot z_{(\text{Cl}^-)}^2\} = \\ = \frac{1}{2}(0,5 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,5 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 1,6.$$

Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности и активная концентрация каждого иона. Коэффициент активности находят по табличным данным (табл. 2.2) или по формуле Дебая — Гюккеля:

$$\lg f = -\frac{0,5z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Для разбавленных растворов (0,01—0,05 н.) используется упрощенная формула

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu}.$$

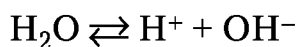
Таблица 2.2

**Значения коэффициентов активности для ионов
с разными зарядами**

Ионная сила μ	Ионы			
	однозаряд- ный	двухзаряд- ный	трехзаряд- ный	четырезаряд- ный
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01

2.6. Ионное произведение воды и pH раствора

Вода — слабый электролит, диссоциирующий, хотя и весьма незначительно, по уравнению



Степень диссоциации воды очень мала. Так, при 25°C в 1 л воды распадается на ионы лишь одна молекула из 10 000 000 (или 10^{-7} моль). Это равновесие для слабого электролита характеризуют константой равновесия, экспериментальное значение которой равно $1,8 \cdot 10^{-16}$:

$$K_p = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды — величина постоянная, равная $[H_2O] = 55,55$ моль/л. Перенеся это значение в левую часть ($[H_2O] \cdot K_p$), мы получим новую константу — K_b , называемую *ионным произведением воды*:

$$K_b = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Водородный показатель (рН). При равенстве концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ в нейтральной среде

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}.$$

В кислой среде концентрация ионов водорода должна быть больше чем 10^{-7} моль/л, т.е. 10^{-6} , 10^{-5} ... 10^{-1} , а в щелочной среде — меньше чем 10^{-7} , т.е. 10^{-8} , 10^{-9} ... 10^{-14} . Кислотность среды выражается величиной водородного показателя рН, рассчитанной по формуле: $pH = -\lg[H^+]$.

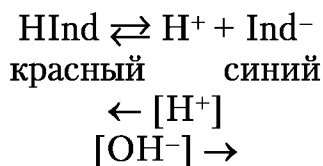
10^{-1} ... 10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9} ... 10^{-14}
кислая	$\leftarrow [H^+] \rightarrow$			щелочная
1 ... 5	6	7	8	9 ... 14
<hr/>				
рН				

Щелочность среды выражается величиной рОН, значение которой рассчитывается по формуле $pOH = -\lg[OH^-]$. В кислой среде $pH < 7$, а $pOH > 7$, в щелочной среде $pH > 7$, $pOH < 7$. Зная рН, легко вычислить рОН, поскольку

$$pH + pOH = 14.$$

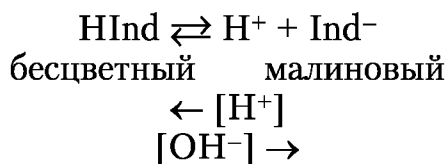
Для качественной оценки кислотности среды применяют *индикаторы*.

Индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы и ионы которых имеют различную окраску. Лакмус, например, представляет собою азолитминовую кислоту, молекулы которой красного, а анионы — синего цвета:



В кислой среде лакмус окрасит раствор в красный цвет, а в щелочной — в синий.

Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам и меняет свою окраску от бесцветного (в кислой и нейтральной средах) до малинового (в щелочной):



Каждый индикатор имеет свою специфическую область перехода окраски. Более точно pH определяют универсальным индикатором. Наиболее точное значение pH растворов измеряют на приборах — pH-метрах.

2.7. Гидролиз солей

Гидролиз — это процесс обменного взаимодействия вещества с водой, протекающий с образованием слабодиссоциирующих, газообразных или труднорастворимых веществ. В общем случае обменное взаимодействие растворенного вещества с растворителем носит название *сольволиза*.

Гидролизу могут подвергаться соединения различных классов неорганических и органических соединений.

Наиболее типичными представителями неорганических соединений, подвергающихся гидролизу, являются соли. Гидролиз солей — процесс, обратный процессу нейтрализации. Можно представить, что любая соль образована основанием и кислотой.

Гидролизу подвергаются соли, образованные слабым и сильным компонентом или двумя слабыми компонентами. Соль, образованная двумя сильными компонентами, гидролизу не подвергается. Примеры сильных и слабых компонентов (кислот и оснований) приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Сильные и слабые кислоты и основания

Тип вещества	Компоненты	
	сильные	слабые
Кислоты	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄ и др.	HCN, CH ₃ COOH, HNO ₂ , H ₂ S, H ₂ CO ₃ и др.
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	NH ₄ OH, Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ и др.

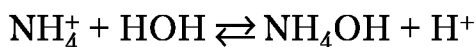
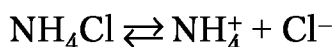
Так как соли — сильные электролиты и находятся в водном растворе в виде ионов, то реакцию гидролиза следует записывать как реакцию между ионами соли и молекулами воды. В результате гидролиза сильный компонент будет образовывать сильную кислоту или щелочь и определять среду после гидролиза (рН среды), слабый компонент — основной продукт гидролиза.

Составлять уравнение гидролиза следует в следующей последовательности:

- написать уравнение диссоциации соли;
- определить в соли ион-сильный компонент, который заберет H^+ или OH^- из молекулы воды HON для образования сильной кислоты или щелочи. Оставшиеся ионы из молекулы воды будут приняты ионом-слабым компонентом соли с образованием *основного продукта гидролиза*;
- если ион слабого компонента двух- и более зарядный, следует писать уравнение гидролиза по ступеням, учитывая, что для каждой ступени в реакции участвует только одна молекула воды.

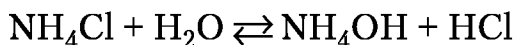
Рассмотрим различные случаи гидролиза.

Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой. Такой случай гидролиза называют *гидролизом по катиону*. Рассмотрим случай гидролиза для однозарядного катиона, например, NH_4Cl (соль образована NH_4OH и HCl):



Образующийся ион водорода обуславливает кислотность раствора ($\text{pH} < 7$), а основной продукт гидролиза — слабый электролит NH_4OH .

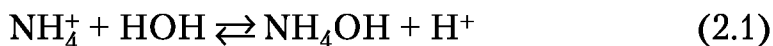
В молекулярном виде уравнение будет иметь вид



Равновесное состояние гидролиза характеризуется постоянной величиной (при определенной температуре), называемой *константой гидролиза* K_r .

Поскольку при гидролизе имеет место конкуренция между двумя противоположными процессами, K_r зависит от константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ слабого электролита ($K_{\text{осн}}$ или $K_{\text{кис}}$) и ионного произведения воды K_w .

Для случая гидролиза по катиону (NH_4^+)



Применив к данному обратимому процессу закон действующих масс, получим выражение для константы равновесия (K_p):

$$K_p = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как концентрация воды — величина постоянная ($[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$), то произведение двух постоянных даст значение константы гидролиза

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножив числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$, получим

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{K_{\text{осн}}},$$

так как $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_b$, а

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{осн}}}.$$

Окончательное уравнение

$$K_r = \frac{K_b}{K_{\text{осн}}}.$$

Интенсивность протекания гидролиза также характеризуется *степенью гидролиза* (h_r) — отношением числа гидролизированных молекул к общему числу растворенных молекул (выражается в процентах):

$$h_r = \frac{c_r}{c_{\text{исх}}} \cdot 100\%.$$

Для вывода выражения степени гидролиза соли, протекающей по катиону (2.1), обозначим через c концентрацию соли.

Равновесные концентрации продуктов гидролиза

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+] = ch_r,$$

а концентрация ионов соли, которые не подверглась гидролизу $[\text{NH}_4^+]$, будет равна

$$[\text{NH}_4^+] = c - ch_r = c(1 - h_r).$$

Подставив полученные выражения в уравнение (2.1) и приравняв выражению для K_r , получим

$$K_T = \frac{ch_T \cdot ch_T}{c \cdot (1 - h_T)} = \frac{K_B}{K_{OCH}}, \text{ или } \frac{c^2 h_T^2}{c \cdot (1 - h_T)} = \frac{K_B}{K_{OCH}},$$

$$\text{или } \frac{ch_T^2}{(1 - h_T)} = \frac{K_B}{K_{OCH}}.$$

Так как для многих солей h — величина небольшая, то $1 - h \approx 1$, и уравнение примет вид

$$ch^2 \approx \frac{K_B}{K_{OCH}}, \text{ а } h \approx \sqrt{\frac{K_B}{K_{OCH} \cdot c_{\text{сол}}}}.$$

Как видно из приближенного уравнения степени гидролиза, степень гидролиза тем больше:

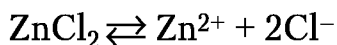
- 1) чем больше K_B , т.е. чем выше температура (так как K_B возрастает с ростом температуры);
 - 2) чем меньше K_{OCH} , т.е. чем слабее основание (или кислота), которые образуются в результате гидролиза соли;
 - 3) чем меньше концентрация, т.е. чем больше разбавлен раствор.
- pH раствора, который создают ионы H^+ , можно рассчитать по формуле

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{кис}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{сол}},$$

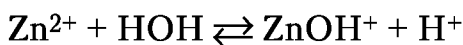
где $pK_{\text{кис}} = -\lg K_{\text{кис}}$.

Таким образом, чтобы усилить гидролиз, надо разбавить раствор соли и нагреть его.

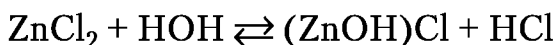
В случае *многозарядных катионов* гидролиз соли протекает *ступенчато*, например в случае хлорида цинка $ZnCl_2$ (соль образована $Zn(OH)_2$ и HCl) после диссоциации



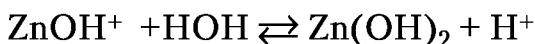
проходит первая ступень гидролиза:



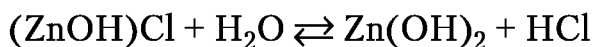
В молекулярном виде эту реакцию можно записать так:



Затем протекает II ступень гидролиза:



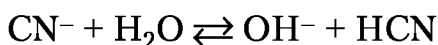
В молекулярном виде эта реакция выглядит так:



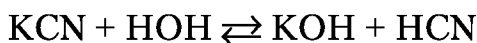
Вторая ступень при обычных условиях практически не реализуется.

В результате гидролиза солей *слабого многокислотного основания и сильной кислоты образуются основные соли*. Реакция среды кислая $\text{pH} < 7$.

Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой. Такой случай гидролиза носит название *гидролиза по аниону*. Рассмотрим случай однозарядного аниона, например, гидролиз цианида калия KCN (соль образована KOH и HCN).



Или, в молекулярном виде



Константа и степень гидролиза выводятся аналогично предыдущему случаю и равны

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кис}}};$$
$$h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кис}} \cdot c_{\text{сол}}}}.$$

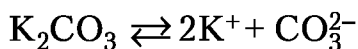
pH раствора, который создают ионы OH^- , можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кис}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{сол}},$$

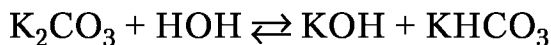
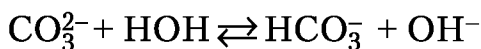
где

$$\text{p}K_{\text{кис}} = -\lg K_{\text{кис}}.$$

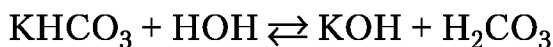
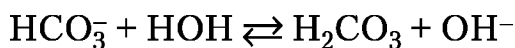
В случае *многозарядных анионов* гидролиз протекает *ступенчато*, например в случае карбоната калия K_2CO_3 (соль образована KOH и H_2CO_3)



I ступень гидролиза:



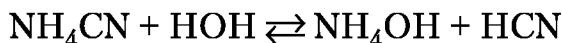
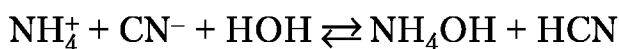
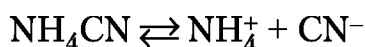
II ступень гидролиза:



На первой ступени гидролиза образуются анионы HCO_3^- , для которых $K_{\text{кис}(2)} = 4,8 \cdot 10^{-11}$, а по второй — молекулы H_2CO_3 , легче распадающиеся на ионы ($K_{\text{кис}(1)} = 4,5 \cdot 10^{-7}$). Видно, что гидролиз солей по второй ступени проходит в меньшей степени, чем по первой.

Таким образом, при стандартных условиях и умеренном разбавлении раствора гидролиз солей, образованных слабой многоосновной кислотой и сильным основанием, протекает преимущественно *по первой ступени и приводит к образованию кислых солей*. Реакция среды в растворе — щелочная, $\text{pH} > 7$.

Соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой (катион и анион одновалентны). Такой случай гидролиза носит название *гидролиза по катиону и аниону*. Рассмотрим гидролиз цианида аммония NH_4CN (соль образована NH_4OH и HCN):



Константа, степень гидролиза и pH рассчитываются по формулам (без приближения)

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кис}}};$$

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кис}}}};$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{кис}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{осн}},$$

где

$$\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}};$$

$$\text{p}K_{\text{кис}} = -\lg K_{\text{кис}}.$$

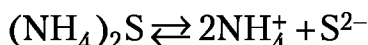
Степень гидролиза таких солей не зависит от концентрации соли (разбавления), а определяется лишь температурой и природой слабых компонентов ($K_{\text{осн}}$ и $K_{\text{кис}}$).

Реакцию среды в этом случае невозможно предсказать на основании ионного уравнения, необходимо провести сравнение констант диссоциации образующихся основания и кислоты — реакция среды определяется более сильным компонентом.

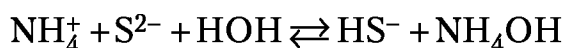
Соль, образована двумя слабыми компонентами, причем кислота — многоосновна, например, в случае сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Рассмотрим пример гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (соль образована NH_4OH и H_2S).

Диссоциация:



I ступень:



Степень гидролиза h по I ступени можно рассчитать по формуле

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кис}} \cdot K_{\text{осн}}}},$$

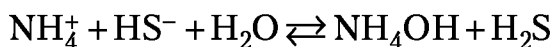
зная константы диссоциации слабых компонентов, образующихся в результате гидролиза: $K_{\text{HS}^-} = 1,2 \cdot 10^{-15}$ и $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{HS}^-} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,2 \cdot 10^{-15} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5}}} = 682,2;$$

$$h = \frac{682,2}{683,2} = 0,9986 \text{ или } 99,86\%.$$

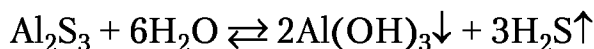
Гидролиз соли по I ступени идет практически на 100%, и подавить его можно, добавив один из продуктов гидролиза — NH_4OH .

II ступень:

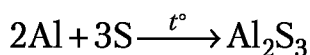


Гидролиз по II ступени идет несопоставимо мало по сравнению с I ступенью, и его можно не рассматривать.

Полный необратимый гидролиз. Если основание и кислота, образующие соль, являются не только слабыми электролитами, но и малорастворимы или летучи, или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов (Cr_2S_3 , Al_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$), гидролиз соли протекает *необратимо*:

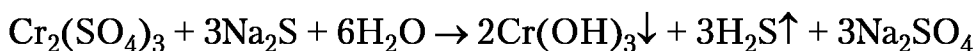
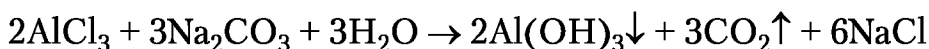


Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах, а может быть получен только «сухим способом», например из простых веществ при высокой температуре:



и должен храниться в герметичных сосудах, исключающих попадание влаги.

Необратимому гидролизу подвергаются соли трехвалентных катионов Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} в присутствии карбонатов и сульфидов щелочных металлов:

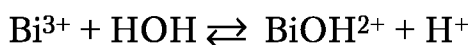


Особые случаи гидролиза. Для солей BiCl_3 и SbCl_3 гидролиз заканчивается на 2-й стадии. Растворы этих солей можно получить, лишь растворяя соли в кислоте (в кислой среде для этой реакции гидролиз подавляется).

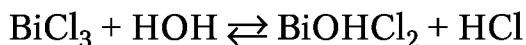
Диссоциация соли:



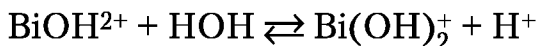
I ступень:



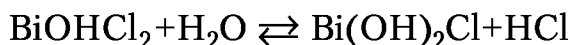
В молекулярном виде:



II ступень:



В молекулярном виде

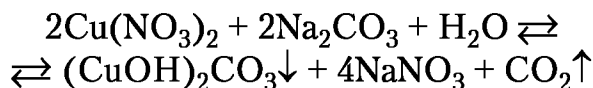


хлорид висмутила

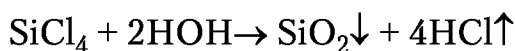
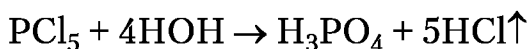
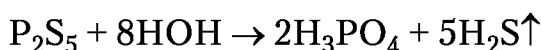
Соль $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$, образующаяся по II ступени, распадается на H_2O и труднорастворимый осадок хлорида висмутила, где висмут участвует в составе радикала — *висмутила* BiO^+ , и процесс гидролиза останавливается на II ступени.

Окончательным продуктом гидролиза SbCl_3 будет тоже трудно-растворимый осадок SbOCl — хлорид антимонита.

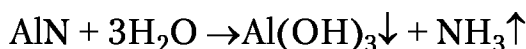
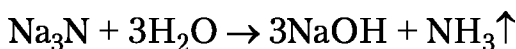
При гидролизе ионов меди(II) в присутствии карбонатов натрия или калия гидролиз идет с образованием осадков малорастворимых основных карбонатов и углекислого газа:



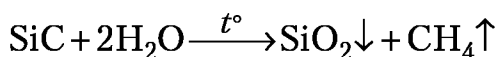
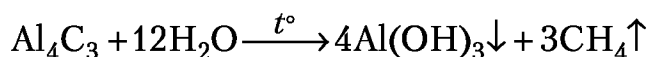
Гидролиз соединений с ковалентной связью. Особенностью таких соединений является то, что они в большинстве случаев на ионы не распадаются, а при нагревании в присутствии воды подвергаются полному гидролитическому разложению:



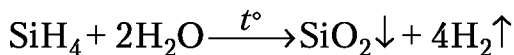
Нитриды металлов гидролизуются с образованием аммиака:



Карбиды гидролизуются с образованием гидроксида или оксида соответствующего элемента и углеводородов.

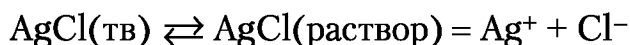


Гидролиз гидридов сопровождается окислительно-восстановительной реакцией:



2.8. Производство растворимости (ПР)

Абсолютно нерастворимых осадков не существует, любой осадок хоть незначительно, но растворяется, а растворенная часть полностью диссоциирована на ионы:



Между осадком и ионами в растворе устанавливается равновесие:

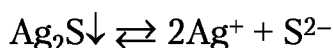


которое количественно описывается величиной константы равновесия, называемой *произведением растворимости*:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

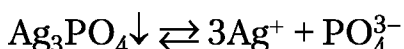
Произведение растворимости — это произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимых веществ при данной температуре. Эта величина — постоянная для данного вещества и зависит только от температуры.

Например, для сульфида серебра Ag_2S :



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}];$$

для фосфата серебра Ag_3PO_4 :



$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}].$$

Условия образования осадков:

— если произведение концентраций ионов в исходных растворах больше произведения растворимости, то при сливании этих растворов осадок образуется;

— если произведение концентраций ионов меньше произведения растворимости, осадок не образуется;

— если же произведение концентраций ионов равно произведению растворимости, образуется насыщенный раствор.

2.9. Примеры решения задач

1. Вычислите степень диссоциации и pH 0,1 М раствора NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Решение. Степень диссоциации слабого электролита NH_4OH рассчитываем по закону Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,3 \cdot 10^{-2},$$

что соответствует 1,3%. Зная α бинарного слабого основания, находим концентрацию $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = C \cdot \alpha = 0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = 2,9;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,9 = 11,1.$$

2. Вычислите степень диссоциации соли BaCl_2 в растворе, если температура кипения его 3,2%-ного раствора составляет $100,208^\circ\text{C}$.

Решение. 3,2%-ный раствор содержит 3,2 г соли на 96,8 г воды.

$$\Delta t_{\text{кип}} = 100,208 - 100 = 0,2080^\circ\text{C}; \Delta t_{\text{кип}} = iKC_m; C_m = \frac{3,2 \cdot 1000}{96,8 \cdot 208};$$

$$i = \Delta t_{\text{кип}} / KC_m; i = \frac{0,208 \cdot 96,8 \cdot 208}{0,52 \cdot 3,2 \cdot 1000} = 2,54;$$

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} = \frac{2,54-1}{3-1} = 0,77 \text{ или } 77\%.$$

3. При осаждении катионов Al^{3+} и Cr^{3+} раствором Na_2S происходит полный необратимый гидролиз. Почему при осаждении раствором Na_2S сульфидов ZnS и PbS полного гидролиза не происходит?

Решение. Рассмотрим осаждение Al^{3+} раствором Na_2S . Если бы при осаждении образовался осадок Al_2S_3 , мы бы предположили протекание процесса гидролиза сульфида алюминия (случай гидролиза — по катиону и по аниону).

Растворенная часть сульфида алюминия диссоциирует



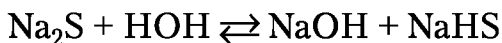
и образующиеся ионы гидролизуются по ступеням. В табл. 2.4 приведены уравнения гидролиза в ионном виде для двух компонентов растворенной доли осадка.

Таблица 2.4

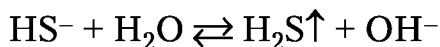
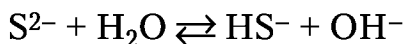
Ступени гидролиза сульфида алюминия

Ступень	Реакция	
	для иона Al^{3+}	для иона S^{2-}
I	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$
II	$\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{OH}^-$
III	$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{H}^+$	—

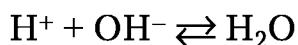
Гидролиз Na_2S (случай гидролиза — по аниону), проходящий по ступеням, дает следующие продукты:



или



Связывание образующихся при гидролизе ионов H^+ и OH^- по уравнению



усиливает гидролиз как катионов, так и анионов. Другой фактор, способствующий гидролизу, — это выпадение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в осадок. Этот процесс оказывается возможным потому, что растворимость Al_2S_3 больше растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$. При сливании растворов соли трехвалентного металла и сульфид-ионов (например, Na_2S) протекают реакции гидролиза, аналогичные тем, которые отражены приведенными выше химическими уравнениями, и гидроксиды образуются непосредственно без предварительного осаждения сульфидов.

Концентрации ионов Zn^{2+} и $\text{Zn}(\text{OH})^+$, находящихся в равновесии с ZnS , недостаточно для образования осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Поэтому в случае ZnS и PbS гидролизуется лишь очень небольшая часть сульфида, перешедшая в раствор, и можно сказать, что эти труднорастворимые сульфиды практически не гидролизуются.

4. Вычислите растворимость (P) осадка Sb_2S_3 и концентрацию каждого из ионов, если $\text{PP}(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 3 \cdot 10^{-27}$.

Решение. Обозначим P (растворимость) Sb_2S_3 числом x моль/л. Так как диссоциация Sb_2S_3 идет по уравнению $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$, то, следовательно, при полном распаде x молей Sb_2S_3 в растворе окажутся $2x$ молей ионов сурьмы и $3x$ серы.

$$\begin{aligned} \text{PP}(\text{Sb}_2\text{S}_3) &= [\text{Sb}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3; \text{PP}(\text{Sb}_2\text{S}_3) = \\ &= [2x]^2 \cdot [3x]^3 = 108 x^5 = 3 \cdot 10^{-27}; \end{aligned}$$

$$P(\text{Sb}_2\text{S}_3) = x = \sqrt[5]{\frac{3 \cdot 10^{-27}}{108}} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л или } 2 \cdot 10^{-6} \cdot 340 \approx 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/л;}$$

$$[\text{Sb}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л или } 122 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ г/л;}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л или } 32 \cdot 6 \cdot 10^{-6} \approx 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятию раствора. Чем отличаются понятия истинного раствора, коллоидного раствора, взвеси?

2. Сформулируйте основные положения гидратной теории Д. И. Менделеева.

3. Как влияет температура на растворимость твердых и газообразных веществ?

4. Укажите способы выражения концентрации растворов (доли, молярная, нормальная, моляльная концентрации, титр).

5. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов, титр, молярную и моляльную концентрации 90%-ного раствора серной кислоты, имеющей плотность 1,82 мг/мл.

6. Укажите, как меняется давление пара над разбавленными растворами по сравнению с чистым растворителем и приведите аналитическое выражение первого закона Рауля для растворов неэлектролитов.

7. Укажите, как меняется температура кипения и замерзания растворов по сравнению с чистыми растворителями и приведите аналитическое выражение для расчета $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{зам}}$ по второму закону Рауля для растворов неэлектролитов.

8. Объясните физический смысл эбулиоскопической и криоскопической констант.

9. Сформулируйте, что называется осмотическим давлением и как оно возникает. Приведите формулу для его расчета по закону Вант-Гоффа.

10. Приведите формулы законов Рауля и Вант-Гоффа для разбавленных растворов электролитов.

11. Объясните взаимосвязь степени и константы диссоциации. Сформулируйте закон разбавления Оствальда. Для каких электролитов он справедлив?

12. Чему равен pH в кислых, нейтральных и щелочных растворах?

13. Что такое произведение растворимости и при каких условиях выпадает осадок?

14. Как для сильных электролитов рассчитывается активность ионов?

15. Укажите, какие из указанных солей подвергаются гидролизу, и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) имеет место в каждом конкретном случае:

а) K_2CO_3 ; б) Na_2S ; в) FeCl_3 ;

г) NH_4NO_2 ; д) Al_2S_3 ; е) KCl .

Напишите ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций, определите реакцию среды.

Тесты

1. Укажите, какой формулой выражается первый закон Рауля для неэлектролитов:

$$1) \Delta p = p_0 \frac{n}{n + N}; \quad 2) \Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m;$$

$$3) \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m; \quad 4) P_{\text{осм}} = C_m RT.$$

2. Укажите уравнение закона Вант-Гоффа, применимого для растворов электролитов:

$$1) \Delta p = p_0 \frac{n}{n + N}; \quad 2) \Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m;$$

$$3) P_{\text{осм}} = iCRT; \quad 4) P_{\text{осм}} = CRT.$$

3. Определите осмотическое давление (в кПа) раствора, содержащего 12 г уксусной кислоты ($M = 60$) в 200 мл его раствора при 27°C :

$$1) 498,5; \quad 2) 2239,3;$$

$$3) 249,3; \quad 4) 2493,0.$$

4. Укажите формулу закона разбавления Оствальда:

$$1) \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}; \quad 2) \Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m;$$

$$3) \Delta p = p_0 \frac{n}{n + N}; \quad 4) P_{\text{осм}} = CRT.$$

5. Степень диссоциации HCN в 0,001 н. растворе равна $3 \cdot 10^{-2}$. Определите константу диссоциации HCN:

$$1) 8 \cdot 10^{-5}; \quad 2) 0,8;$$

$$3) 9 \cdot 10^{-7}; \quad 4) 64 \cdot 10^{-6}.$$

6. Вычислите концентрацию (в моль/л) непродиссоциированных молекул $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 1 н. растворе нитрата бария, если степень его диссоциации равна 70%:

$$1) 3,5; \quad 2) 0,15;$$

$$3) 2,35; \quad 4) 0,035.$$

7. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль AgNO_3 и 0,02 моль $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$:

$$1) 0,02; \quad 2) 1,2;$$

$$3) 0,89; \quad 4) 0,07.$$

8. Исходя из константы диссоциации слабой циановодородной кислоты ($K_{\text{дис}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$), вычислите pH 0,1 н. раствора HCN:

$$1) 12; \quad 2) 5,07;$$

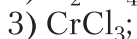
$$3) 10,0; \quad 4) 7,8.$$

9. Вычислите ПР для сульфата свинца, если насыщенный раствор над осадком содержит 4,1 мг PbSO_4 в 100 мл воды ($M_{\text{PbSO}_4} = 303,28$):

$$1) 4,5 \cdot 10^{-10}; \quad 2) 1,8 \cdot 10^{-8};$$

$$3) 2,2 \cdot 10^{-6}; \quad 4) 6,5 \cdot 10^{-12}.$$

10. Укажите, гидролиз какой из перечисленных солей приводит к образованию кислой соли:



Лабораторные работы

Работа № 3. Приготовление растворов заданной концентрации

Приборы и реактивы: технологические весы, набор ареометров, цилиндры вместимостью 50, 25 и 10 мл, колбы конические вместимостью 50 мл, колбы мерные вместимостью на 50 и 100 мл, пипетки на 10,00 мл, бюретки на 25 мл, стаканы на 50 и 100 мл, стеклянные полочки, дихромат калия (сухая соль).

Растворы: серной кислоты (10%-ный), гидроксида натрия (0,1 н., титрованный). Индикатор: метиловый оранжевый (0,1%-ный водный раствор).

Метод приготовления раствора зависит от способа выражения заданной концентрации. Общим для всех методов является то, что сухие вещества взвешиваются на теххимических или аналитических весах в зависимости от величины навески и точности, с которой должен быть приготовлен раствор.

Жидкие вещества отмеряются мерными сосудами: мензурками, цилиндрами, пипетками или бюретками.

При расчете объема жидкостей часто пользуются соотношениями

$$\rho = m / V;$$

$$V = m / \rho,$$

где ρ — плотность жидкости, г/мл или г/см³; m — масса жидкости, г; V — объем жидкости, мл или см³.

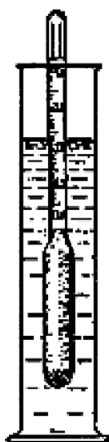


Рис. 2.5. Ареометр

На практике плотность жидких веществ и растворов измеряется ареометром (рис. 2.5), шкала которого позволяет определять плотность обычно

с точностью до $0,005 \text{ г/см}^3$, что соответствует погрешности примерно в 1%. Плотность воды при нормальных условиях равна единице, поэтому масса и объем воды количественно совпадают.

Для приготовления растворов с определенной молярной или нормальной концентрацией используются мерные колбы — плоскодонные колбы с узкими горлами, на которых имеется риска, указывающая уровень, до которого нужно долить раствор, и шлифованными стеклянными пробками (рис. 2.6).

Мерными колбами пользуются и в тех случаях, когда необходимо разбавить раствор в строго определенное число раз.

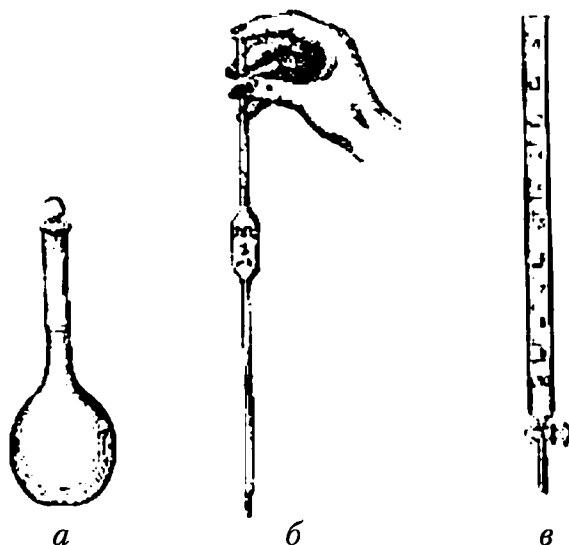


Рис. 2.6. Мерные сосуды для приготовления растворов:

а — колба; *б* — пипетка; *в* — бюретка

Опыт 1. Приготовление раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с определенной массовой долей

Выполнить одно из следующих заданий по указанию преподавателя.

Имея сухую соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и воду, приготовить растворы заданной процентной концентрации. Определить ошибку эксперимента. Рассчитать молярную, нормальную (эквивалентную) концентрации и титр приготовленного раствора.

Приготовить:

- 1) 60 г 4,5%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 2) 75 г 4%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 3) 80 г 3%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 4) 50 г 6%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 5) 70 г 5%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 6) 65 г 2%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 7) 80 г 1,5%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 8) 60 г 4%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- 9) 65 г 2%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

10) 75 г 6%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$.

Рассмотрим конкретный пример приготовления 50 г раствора $K_2Cr_2O_7$ с массовой долей 3%.

- Вначале необходимо рассчитать массу дихромата калия и объем воды, требующиеся для приготовления искомого раствора.

Пример расчета

$$m_{K_2Cr_2O_7} = m_{p-ра} \cdot \omega = 50 \cdot 0,03 = 1,5 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = m_{p-ра} - m_{в-ва} = 50 - 1,5 = 48,5 \text{ г}.$$

Поскольку плотность воды равна 1 г/см^3 , то объем воды равен ее массе, т.е. $V_{H_2O} = 48,5 \text{ мл}$.

- На весах взвесить рассчитанную массу (1,5 г) дихромата калия. Навеску $K_2Cr_2O_7$ перенести в стакан на 100 мл.

- Отмерить цилиндром или мензуркой рассчитанный объем (48,5 мл) воды и перелить в стакан с $K_2Cr_2O_7$. Смесь перемешать стеклянной палочкой с резиновым наконечником до полного растворения кристаллов соли.

- Определить абсолютную и относительную ошибки эксперимента, для чего:

- измерить плотность полученного раствора ареометром. Для этого часть приготовленного раствора перелить в цилиндр емкостью 50–60 мл до $4/5$ его объема и осторожно поместить в него ареометр так, чтобы он не касался стенок цилиндра. При этом уровень раствора жидкости должен приходиться на шкалу ареометра. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности раствора по нижнему мениску отвечает его плотности;

- рассчитать массовую долю раствора $K_2Cr_2O_7$ (в масс. %) по его плотности. Допустим, что плотность приготовленного раствора равна $1,02 \text{ г/см}^3$. В нашем примере $\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$ соответствует ω между 3 и 4 масс. % (см. табл. П.1). Обозначим 3%-ную концентрацию раствора через ω_1 и соответствующую ей плотность $1,0193 \text{ г/см}^3$ через ρ_1 , 4%-ную концентрацию раствора через ω_2 и соответствующую ей плотность $1,0264 \text{ г/см}^3$ через ρ_2 , экспериментально полученные величины концентрации и плотности — соответственно через $\omega_{\text{эксп}}$ и $\rho_{\text{эксп}}$.

Тогда

$$\omega_{\text{эксп}} = \omega_1 + \frac{\rho_{\text{эксп}} - \rho_1}{\rho_2 - \rho_1}.$$

В нашем примере $\omega_{\text{эксп}} = 3 + \frac{1,02 - 1,0193}{1,0264 - 1,0193} = 3,1\%$;

- вычислить абсолютную и относительную ошибки эксперимента:

$$\delta_{\text{абс}} = |\omega_{\text{эксп}} - \omega_{\text{теор}}| = 3,1 - 3,0 = 0,1;$$

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{\delta_{\text{абс}}}{\omega_{\text{теор}}} \cdot 100\% = 3,33\%;$$

- Вычислить молярную и эквивалентную концентрации полученного раствора.

- Все расчеты и результаты взвешивания записать в рабочую тетрадь.

Опыт 2. Приготовление растворов серной кислоты заданной молярной и нормальной концентраций

Выполнить одно из следующих заданий по указанию преподавателя.

Из 10%-ного (по массе) раствора серной кислоты ($\rho = 1,069 \text{ г/см}^3$) приготовить:

- 1) 50 мл 0,055 М раствора H_2SO_4 ;
- 2) 50 мл 0,07 М раствора H_2SO_4 ;
- 3) 100 мл 0,09 М раствора H_2SO_4 ;
- 4) 50 мл 0,14 н. раствора H_2SO_4 ;
- 5) 100 мл 0,075 М раствора H_2SO_4 ;
- 6) 50 мл 0,15 н. раствора H_2SO_4 ;
- 7) 50 мл 0,045 М раствора H_2SO_4 ;
- 8) 100 мл 0,13 н. раствора H_2SO_4 ;
- 9) 50 мл 0,055 М раствора H_2SO_4 ;
- 10) 50 мл 0,06 М раствора H_2SO_4 .

Рассмотрим конкретный пример приготовления 50 мл 0,15 н. раствора H_2SO_4 из 10%-ного (по массе) раствора ($\rho = 1,069 \text{ г/см}^3$).

- Вначале необходимо рассчитать объем 10%-ного раствора H_2SO_4 , требуемый для приготовления заданного раствора.

Пример расчета

а) Определить массу H_2SO_4 , содержащуюся в 50 мл 0,15 н. раствора:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_n \cdot \Xi \cdot V = 0,15 \cdot 49 \cdot 0,05 = 0,3675 \text{ г},$$

где Ξ — эквивалентная масса H_2SO_4 , $\Xi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г}$;

б) определить объем 10%-ного раствора H_2SO_4 , в котором содержится 0,37 г H_2SO_4 :

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} / \omega \cdot \rho = 0,37 / 0,1 \cdot 1,069 = 3,46 \text{ мл}.$$

- В мерную колбу (рис. 2.6, а) заданного объема (в нашем случае 50 мл) поместить рассчитанный объем 10%-ного раствора H_2SO_4 (3,46 мл), отмерив его по бюретке (рис. 2.6, в).

- Содержимое колбы разбавить дистиллированной водой до метки. Разбавление вести сначала быстро, а когда уровень жидкости будет ниже метки на 0,5—1 см, добавлять воду по каплям, лучше всего с помощью пипетки (рис. 2.6, б). Добавление воды прекратить, когда нижний мениск жидкости коснется метки.

- Колбу закрыть пробкой, раствор перемешать, многократно перевертывая и встряхивая колбу, держа ее за горлышко и придерживая пробку большим пальцем (раствор сохранить для опыта 3).

Опыт 3. Определение концентрации кислоты методом титрования

Определение концентрации посредством измерения объемов растворов реагирующих веществ называется *титрованием*. Окончание реакции определяется индикаторами, имеющими разную окраску в кислом и щелочном растворах. С их помощью устанавливается момент нейтрализации кислоты щелочью, или наоборот (см. табл. П.4 в конце учебника).

При титровании удобно пользоваться растворами нормальной концентрации, так как растворы с одинаковой нормальной концентрацией реагируют в равных объемах.

Методом титрования определить нормальную концентрацию полученного в опыте 2 раствора и вычислить абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

Для выполнения опыта необходимо следующее:

Подготовить пипетку на 10 мл, бюретку на 25 мл (см. рис. 2.6, б, в), три конические колбы (рис. 2.7) и стакан на 50 мл.

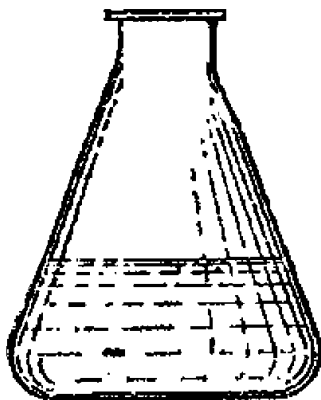


Рис. 2.7. Коническая колба

Подготовить 0,1 н. раствор щелочи NaOH к титрованию. Для этого предварительно сполоснуть бюретку 0,1 н. раствором щелочи (для удаления влаги). Закрепить бюретку вертикально в зажиме штатива и с помощью воронки заполнить ее раствором щелочи до нулевого деления. Заполнить раствором конец бюретки так, чтобы в нем не содержалось воздуха. Если на кончике бюретки остается капля раствора, ее надо снять прикосновением кончика к стенке стакана. Довести уровень раствора до нулевого деления бюретки (нижняя часть мениска должна касаться этой черты). При отсчете глаз должен находиться на уровне мениска.

Взять три пробы приготовленного в опыте 2 раствора. Для этого взять пипетку емкостью 10 мл (см. рис. 2.6, б), промыть небольшой порцией определяемого раствора кислоты, затем заполнить ее приготовленным в опыте 2 раствором до метки. Поместить отмеренное количество раствора кислоты в коническую колбу для титрования. Так же взять еще две пробы раствора кислоты во вторую и третью конические колбы. В каждую колбу прибавить по 2–3 капли индикатора — раствора метилового оранжевого. Раствор кислоты приобретет красную окраску.

Провести титрование трех проб раствора кислоты 0,1 н. раствором щелочи. Три пробы исследуемого раствора кислоты титровать предварительно подготовленным в бюретке раствором щелочи. Титрование проводить на белом фоне. Кончик бюретки ввести до зажима в колбу для титрования. Пользуясь зажимом, медленно выливать правой рукой раствор из бюретки, делая левой рукой непрерывные круговые движения колбы для перемешивания раствора. Титрование закончить, когда от прибавления 1 капли щелочи красная окраска раствора перейдет в оранжевую, не исчезающую в течение 1 мин. Отметить по бюретке с точностью до 0,1 мл объем раствора щелочи $V_{1(\text{осн})}$, пошедший на титрование кислоты.

Описанным способом провести титрование кислоты во второй и третьей колбах $V_{2(\text{осн})}$; $V_{3(\text{осн})}$. Каждый раз титрование начинать от нулевой отметки. Если объемы израсходованной щелочи во всех трех титрованиях не различаются более чем на 0,1 мл, то титрование выполнено правильно. Найти среднее арифметическое из результатов трех титрований $V_{\text{ср}(\text{осн})}$.

Рассчитать нормальную концентрацию полученного раствора, пользуясь законом эквивалентов. Согласно следствию из закона эквивалентов, произведение объемов взаимодействующих растворов на их нормальные концентрации есть величина постоянная (равная количеству эквивалентов)

$$C_{\text{н}(\text{кис})} \cdot V_{(\text{кис})} = C_{\text{н}(\text{осн})} \cdot V_{(\text{осн})} \text{ или } \frac{C_{\text{н}(\text{кис})}}{C_{\text{н}(\text{осн})}} = \frac{V_{(\text{осн})}}{V_{(\text{кис})}},$$

где $C_{\text{н}(\text{кис})}$ и $C_{\text{н}(\text{осн})}$ — нормальная концентрация соответственно растворов кислоты и щелочи, $V_{(\text{осн})}$ и $V_{(\text{кис})}$ — объемы соответственно растворов щелочи и кислоты.

Зная $C_{\text{н}(\text{осн})} = 0,1$ н., $V_{\text{ср}(\text{осн})}$ по результатам титрования и $V_{(\text{кис})} = 10$ мл, можно найти $C_{\text{н}(\text{кис})}$:

$$C_{\text{н}(\text{кис})} = \frac{C_{\text{н}(\text{осн})} \cdot V_{(\text{осн})}}{V_{(\text{кис})}} = \frac{0,1 \cdot V_{(\text{осн})}}{10}.$$

Определить абсолютную и относительную ошибки эксперимента:

$$\delta_{\text{абс}} = |C_{\text{н}(\text{теор})} - C_{\text{н}(\text{эксп})}|;$$

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{\delta_{\text{абс}}}{C_{\text{н}(\text{теор})}} \cdot 100\%.$$

Полученные результаты записать в рабочую тетрадь.

Работа № 4. Свойства растворов электролитов

Приборы и реактивы: установки для качественного (рис. 2.8) и количественного (рис. 2.9) определения электропроводности растворов. Химические стаканы емкостью 50 мл, дистиллированная вода, ледяная уксусная кислота, концентрированный раствор серной кислоты. Сухие (крист. порошки): сахар, поваренная соль.

Растворы 0,1 н.: соляной кислоты, уксусной кислоты, гидроксида натрия, гидроксида аммония.

Опыт 1. Качественное определение электропроводности растворов различных веществ

Электропроводность растворов зависит от присутствия в них ионов и их концентрации. В нашем опыте она определяется по наличию свечения нити лампы накаливания и интенсивности свечения.

Собрать установку, состоящую из двух последовательно соединенных угольных электродов, электрической лампочки и штепсельной вилки (рис. 2.8).

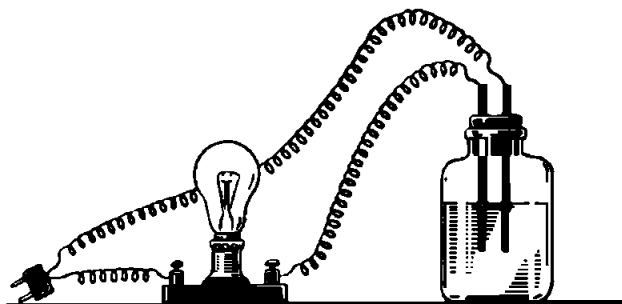


Рис. 2.8. Установка для наблюдения электропроводности растворов

Подготовить три стакана (емкостью 50 мл) с небольшими количествами (закрыть дно стаканов) соответственно дистиллированной воды, сахара и поваренной соли. Вставить электроды в стакан с дистиллированной водой, а вилку — в штепсель. Отметить, загорается ли лампочка, проводит ли вода электрический ток. Затем перенести электроды сначала в стакан с сахаром, а затем в стакан с солью. Отметить, проводят ли сухие сахар и соль ток. Далее в стаканы с сахаром и солью добавить по 20–30 мл воды и погрузить в них электроды. Отметить, загорается ли лампочка в обоих случаях. Объяснить наблюдаемые отличия.

Повторить опыт с 0,1 н. растворами соляной кислоты HCl , гидроксида натрия NaOH , уксусной кислоты CH_3COOH и гидроксида аммония NH_4OH (после каждого опыта промывать электроды!). Следить за изменением накала нити лампочки. Сделать вывод о силе электролита и степени диссоциации веществ. Перелить раствор гидроксида аммония в стакан с раствором уксусной кислоты, опустить в смесь электроды, отметить изменение накала лампочки. Объяснить результаты эксперимента.

Результаты наблюдений записать в форму табл. 2.5.

Таблица 2.5

Результаты изучения электропроводности веществ

Вещество	Результаты наблюдений		Выводы (неэлектролит/сла- бый электролит/силь- ный электролит)
	наличие свечения (да/нет)	интенсивность свечения (сла- бое/сильное)	
Вода			
Сахар			

Вещество	Результаты наблюдений		Выводы (неэлектролит/сла- бый электролит/силь- ный электролит)
	наличие свечения (да/нет)	интенсивность свечения (сла- бое/сильное)	
Соль			
Раствор сахара			
Раствор соли			
Раствор HCl			
Раствор NaOH			
Раствор NH ₄ OH			
Раствор CH ₃ COOH			
Смесь раство- ров NH ₄ OH и CH ₃ COOH			

Опыт 2. Изучение зависимости степени диссоциации электролитов от концентрации их растворов

Собрать установку, состоящую из источника тока (2–4 В), амперметра (3–5 А) и угольных электродов (рис. 2.9).

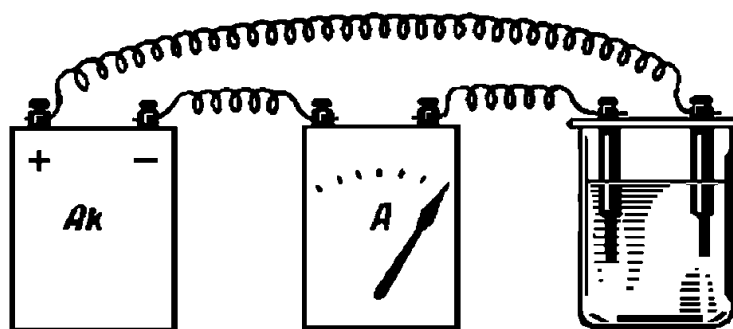


Рис. 2.9. Установка для сравнения электропроводности растворов

В стакан налить вначале ледяную (концентрированную) уксусную кислоту, отметить отсутствие тока в системе. Затем прибавлять постепенно воду и наблюдать отклонение стрелки прибора.

Опыт повторить с серной кислотой, для чего в четыре стакана налить одинаковые (примерно до половины) объемы растворов серной кислоты различной концентрации: в первый — концентрированный, во второй — разбавленный водой в 25, в третий — в 50, в четвертый — в 250 раз. По очереди определить электропроводность всех четырех растворов, начиная с наиболее разбавленного. Полученные результаты записать в форму табл. 2.6.

Результаты изучения зависимости электропроводности растворов от их концентрации

Степень разбавления раствора серной кислоты	Показания амперметра, А	Выводы
Без разбавления		
1 : 25		
1 : 50		
1 : 250		

Построить график зависимости электропроводности раствора от его концентрации.

Работа № 5. Гидролиз солей

Приборы и реактивы: универсальный индикатор (бумажный); нейтральный раствор лакмуса.

Растворы 1М: хлорида аммония, ацетата натрия, карбоната натрия, сульфида натрия, хлорида (или сульфата) алюминия, хлорида (или сульфата) хрома, соляной кислоты, гидроксида натрия, сульфита натрия, хлорида сурьмы или висмута, хлорида олова(II).

Опыт 1. Простой гидролиз солей, образованных различными по силе основанием и кислотой

В две пробирки внести по 3—5 капель 1 н. растворов: в одну — хлорида аммония, в другую — ацетата натрия. В обе пробирки добавить по 2—3 капли нейтрального лакмуса и отметить изменение его окраски (см. табл. П.4). Определить pH раствора с помощью универсального индикатора. Написать уравнения гидролиза обеих солей в ионном и молекулярном виде. Указать реакцию среды в растворах, случай и форму гидролиза.

Опыт 2. Ступенчатый гидролиз солей, образованных различными по силе основанием и кислотой

В две пробирки внести по 5—10 капель 1 М растворов: в одну — карбоната (или сульфида) натрия, в другую — хлорида (или сульфата) алюминия. В обе пробирки добавить по 2—3 капли нейтрального раствора лакмуса и отметить изменение его окраски (см. табл. П.4). Определить pH растворов с помощью универсального индикатора.

Написать уравнения гидролиза обеих солей в ионном и молекулярном виде. Указать реакцию среды в растворах, случай и форму гидролиза. Назвать соли, образующиеся по первой ступени гидролиза в каждом случае.

Опыт 3. Полный необратимый гидролиз

В две пробирки внести по 5—10 капель 1 М растворов: в одну — хлорида или сульфата хрома, в другую — хлорида (или сульфата) алюминия. В первую пробирку прибавить раствор сульфида натрия, во вторую — раствор

карбоната натрия до выпадения осадков малорастворимых соединений. Отметить выделение газа. Какие это газы?

Написать уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде. Доказать, что в осадке присутствуют гидроксиды, а не сульфид хрома или карбонат алюминия. Для этого слить растворы с полученных осадков, разделить каждый из осадков в две пробирки, в одну из них добавить раствор щелочи, а в другую — раствор кислоты. Наблюдать растворение осадков во всех пробирках. Объяснить наблюдаемые процессы. Почему при взаимодействии растворов этих солей гидролиз протекает практически необратимо? Каков механизм взаимного усиления гидролиза?

Опыт 4. Влияние природы слабого компонента на степень гидролиза соли

В две пробирки внести по 5—6 капель 0,5 н. растворов: в одну — карбоната натрия, в другую — сульфита натрия. Определить pH растворов карбоната натрия и сульфита натрия с помощью универсального индикатора.

Написать уравнения гидролиза солей в ионном и молекулярном виде и на основании результатов наблюдений сделать вывод, в каком из двух растворов относительно больше: 1) степень гидролиза; 2) концентрация ионов OH^- ; 3) значение pH.

Вычислить степень, константу гидролиза и pH в растворах обеих солей, учитывая, что гидролиз протекает преимущественно по первой ступени. Сравнить расчетные данные с данными, полученными экспериментально.

Опыт 5. Смещение равновесия гидролиза путем разбавления раствора и изменения реакции среды

В пробирку внести 3—4 капли раствора хлорида сурьмы или висмута и добавить такой же объем воды. Отметить образование осадка. Добавить 1—2 капли концентрированной соляной кислоты, после чего вновь разбавить раствор водой. Записать результаты наблюдений.

Написать уравнение гидролиза хлорида сурьмы или висмута в молекулярном и ионном виде, учитывая, что гидролиз протекает по второй ступени и при этом образуется малорастворимый хлорид антимонила (стибила) SbOCl или висмутила BiOCl . Объяснить влияние разбавления раствора и добавления соляной кислоты.

Аналогичный опыт проделать с раствором хлорида олова(II). В этом случае образуется осадок основной соли SnOHCl .

Опыт 6. Влияние температуры на степень гидролиза солей

В пробирку внести 5—6 капель раствора хлорида или сульфата алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Содержимое пробирки нагреть, опустив ее в горячую воду, и отметить выпадение осадка малорастворимого ацетата дигидроксоалюминия.

Написать уравнения реакций гидролиза без нагревания и при нагревании.

Индивидуальные задания к лабораторной работе

Задание 1. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей сульфата алюминия и карбоната натрия. Имея в своем распоряжении только

универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль алюминия. Написать соответствующие уравнения реакций.

Слить растворы в одну пробирку, наблюдать образование осадка. Имея в своем распоряжении растворы кислоты и щелочи, определить состав осадка. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 2. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей сульфата алюминия и ацетата натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль натрия. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 3. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей хлорида аммония и карбоната натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль аммония. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 4. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей сульфата алюминия и сульфата натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль алюминия. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 5. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей нитрата свинца и карбоната натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль свинца. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 6. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей хлорида аммония и хлорида натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль алюминия. Написать соответствующее уравнение реакции.

Задание 7. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей сульфата алюминия и сульфида натрия. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль алюминия. Написать соответствующие уравнения реакций.

Слить растворы в одну пробирку, наблюдать образование осадка. Имея в своем распоряжении растворы кислоты и щелочи, определить состав осадка. Написать соответствующие уравнения реакций.

Задание 8. Получить у преподавателя две пробирки с растворами солей ацетата натрия и нитрата свинца. Имея в своем распоряжении только универсальный индикатор, определить, в какой из пробирок находится соль натрия. Написать соответствующие уравнения реакций.

Глава 3

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

До конца XIX в. атомы считались неделимыми, однако по мере накопления экспериментальных данных была создана квантовая теория строения атома.

Развитию этой теории способствовали открытия физиков и химиков в XIX в.:

- открытие Периодического закона Д. И. Менделеевым в 1869 г.;
- открытие радиоактивности, в 1896 г. А. Беккерель впервые обнаружил это явление у урана и его соединений. В последующие годы М. и П. Кюри, А. Дебьерном и другими был выделен целый ряд новых радиоактивных элементов;

- открытие иона, электрона и позитрона (опыты Р. Милликена по определению заряда электрона);

- фото- и термоэлектрические эффекты (явления, связанные с освобождением электронов из кристаллических и жидких тел под действием электромагнитного или термоэлектрического излучения);

- открытие ядра Э. Резерфордом и его планетарная модель атома (1909—1911);

- уравнение Планка (М. Планк впервые ввел представление о квантовании энергии: энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными порциями — *квантами*, и энергия кванта лучистой энергии E зависит от частоты излучения) $E = h\nu$;

- постулаты Бора (1913) и модель атома Бора.

В результате обобщения сделанных открытий было предложено большое число теоретических моделей строения атома.

Предложенная в 1911 г. Э. Резерфордом модель атома получила название «планетарной». Согласно этой теории в центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого вращаются электроны. Теория Резерфорда получила широкое распространение, однако она не могла объяснить ни устойчивости атома, ни линейчатого характера спектров.

Наибольшее всемирное признание получила теория строения атома на примере модели водородоподобных атомов.

Используя структурную идею модели атома Резерфорда, Н. Бор с успехом применил концепции квантовой теории для объяснения строения и устойчивости атома. Он предложил три постулата, основным из которых является предположение о существовании неких стационарных (дозволенных) орбит, двигаясь по которым электрон не излучает энергию. Излучение и поглощение энергии происходит только при переходе электрона с одной орбиты на другую. Каждому переходу соответствуют определенная порция (квант) энергии и определенная частота излучения. Бор на основании своей теории удачно согласовал ядерную модель с линейчатым спектром водорода. Однако оставалась неясной природа «стационарной орбиты». Согласно разработанной впоследствии квантово-механической теории строения атома появилось представление о существовании вокруг ядра размытой, «дышащей» электронной плотности, и там, где вероятность нахождения электрона максимальна, мы мысленно рисуем так называемую стационарную орбиту по модели Бора.

3.1. Двойственная природа микрочастиц. Волны де Бройля

В основе современной теории строения атома лежит представление о двойственной природе микрообъектов — они могут проявлять себя как частицы и как волны, т.е. микрообъекты одновременно обладают корпускулярными и волновыми свойствами.

Дифракция и интерференция электромагнитного излучения (света, радиоволн, рентгеновских и γ -лучей) служат убедительным доказательством его волновой природы.

С другой стороны, электромагнитное поле — это вещество, состоящее из микрочастиц, называемых фотонами или квантами. Поэтому электромагнитное поле производит давление, обладает массой.

Дуализм «волна — частица» нашел отражение в уравнении де Бройля

$$\lambda = h/mv, \quad (3.1)$$

где λ — длина волны, см; h — постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); m — масса, г; v — скорость микрочастицы, см/с.

При выводе уравнения рассматриваются уравнения Планка (см. выше) и Эйнштейна

$$E = mc^2.$$

Приравняв левые части уравнений и учитывая, что $v/c = 1/\lambda$, получим

$$h\nu = mc^2 \text{ или } mc = h\nu/c.$$

Заменив скорость света (фотона) c на скорость любой микро-частицы v ($c = v$), получим уравнение де Бройля (3.1).

Волны де Бройля. Де Бройль считал, что при движении любой частицы возникает волна, длину которой можно рассчитать по этому уравнению. Появился термин «*волна де Бройля*».

Рассмотрим примеры расчетов.

Пример 1

При движении электрона, обладающего массой $m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г и скоростью движения $v \approx 10^8$ см/с, возникает волновое излучение с длиной волны λ

$$\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} / (9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8) \approx 10^{-8} \text{ см.}$$

Это можно экспериментально доказать, получив картину дифракции (применив в качестве дифракционной решетки кристалл, например NaCl).

Пример 2

При движении теннисного мяча, обладающего массой $m = 50$ г и скоростью движения $v \approx 25$ см/с, возникает волновое излучение с длиной волны λ

$$\lambda = 6,63 \cdot 10^{-34} / (50 \cdot 25) \approx 10^{-32} \text{ см.}$$

Экспериментально подтвердить наличие излучения с $\lambda \approx 10^{-32}$ см невозможно, нет дифракционной решетки с такими параметрами.

Понятие о волнах де Бройля — это прием, с помощью которого можно описать движение микро-частиц. Это движение нельзя наглядно представить, поскольку в микромире неприменимы такие понятия как траектория и скорость. Существует общая форма выражения законов движения микро-частиц, не содержащая параметра λ .

Уравнение де Бройля позволяет предсказывать результаты дифракции при движении микро-частиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц, а следовательно, и длина волны де Бройля постоянны. Реально в атомах и молекулах потенциальная (и кинетическая) энергия электронов зависит от расстояния между частицами. Уравнение де Бройля этой зави-

симости не учитывает. Это уточнение и обобщение было сделано квантовой механикой.

3.2. Квантовая механика. Принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера

В 1925—1926 гг. независимо друг от друга В. Гейзенберг в Германии и Э. Шрёдингер в Австрии предложили теорию, описывающую движение микрочастиц. Оба варианта разработанной теории приводят к тождественным результатам, но математическое обоснование Шрёдингера оказалось более удобным для выполнения расчетов, поэтому современная теория строения атомов и молекул основывается на этом методе. Эта теория получила название *квантовой механики*. Механику, описывающую движение макрочастиц и основанную на законах Ньютона, стали называть *классической механикой*.

В классической механике существуют понятия:

- скорость частицы;
- траектория (координаты) частицы.

В квантовой механике можно говорить лишь о понятии импульса или момента количества движения $p = mv$ (вместо скорости); о вероятности нахождения частицы в точке пространства (вместо координат).

Принцип неопределенности Гейзенберга. Одним из основных положений квантовой механики является соотношение неопределенностей Гейзенберга.

Согласно этому соотношению невозможно точно определить местоположение частицы и ее импульс. Чем точнее определяются координаты частицы, тем более неопределенным становится ее импульс, и наоборот. Соотношение неопределенности имеет вид

$$\Delta x \Delta p \geq h / 2\pi$$

или

$$\Delta x \Delta v \geq h / 2\pi m,$$

где Δx , Δp , и Δv — неопределенности соответственно в положении, импульсе и скорости частицы; h — постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Появилось представление о том, что электроны в атоме движутся не по определенным орбитам, а как бы размазаны в пространстве вокруг ядра по всему объему атома, образуя электронное облако переменной плотности. Вместо точной траектории

для частиц атомного масштаба должна существовать полоса неопределенности, в которой частица может двигаться. Соотношение неопределенности Гейзенберга имеет формулировку: «В принципе невозможно точно определить и положение, и скорость частицы атомного масштаба».

Так как величина h очень мала, то для макрочастицы из этих соотношений значения Δx и Δv исчезающе малы, т.е. можно говорить о точной траектории макрочастицы.

Уравнение Шрёдингера. Уравнение имеет вид

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \Psi = 0,$$

где Ψ — волновая функция (подробнее о ней мы будем говорить далее); ∇ (набла) — оператор Лапласа (сумма вторых производных функции ψ по координатам x, y, z); U — потенциальная энергия; E — полная энергия.

К этому уравнению можно подойти, если рассмотреть соотношение де Бройля (3.1) и волновое уравнение из физики (для любого волнового процесса).

$$\partial^2 \Psi / \partial x^2 + \partial^2 \Psi / \partial y^2 + \partial^2 \Psi / \partial z^2 = -(4\pi^2 / \lambda^2) \cdot \Psi. \quad (3.2)$$

Обозначим сумму вторых производных: ∇^2 :

$$\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2 = \nabla^2$$

и вместо уравнения (3.2) получим

$$\nabla^2 \Psi = -(4\pi^2 / \lambda^2) \cdot \Psi. \quad (3.2a)$$

Введем выражение для энергии электрона:

$$T = E - U = mv^2 / 2, \quad (3.3)$$

где T — кинетическая; E — полная; U — потенциальная энергия. Из этого уравнения выразим v :

$$v = \sqrt{\frac{2(E - U)}{m}}. \quad (3.4)$$

Подставим значение v в уравнение де Бройля (3.1)

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{\frac{2m^2 \cdot (E - U)}{m}}}, \quad (3.5)$$

и, подставив значение λ в уравнение (3.2а), получаем уравнение

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - U) \Psi = 0. \quad (3.6)$$

Физический смысл волновой функции ψ . Поскольку движение электрона имеет волновой характер, квантовая механика описывает его движение в атоме при помощи волновой функции ψ . В разных точках атомного пространства эта функция принимает разные значения.

Физический смысл волновой функции: $|\Psi|^2$ — вероятность нахождения электрона вблизи точки с координатами x, y, z и энергией E : ($x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$ и энергией $E + \Delta E$) с учетом принципа неопределенности Гейзенберга ($\Delta E \cdot \Delta x \approx h$), т.е. $|\Psi|^2 dV$ — вероятность пребывания электрона в объеме dV .

На рис. 3.1 представлены вероятности распределения электронной плотности для различных состояний.

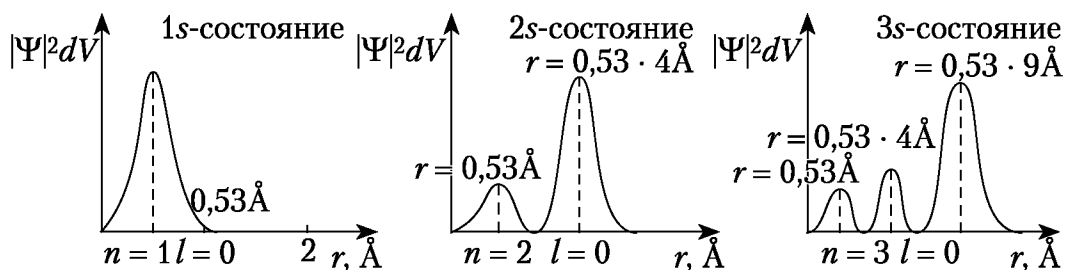


Рис. 3.1. Вероятность распределения электронов в атоме для 1s-, 2s-, 3s-состояний

Там, где вероятность нахождения электрона максимальна, мы мысленно представляем орбиту Бора.

Строгое решение уравнения Шрёдингера возможно лишь для атома водорода, для атомов других элементов его точно решить нельзя.

В общем случае получают большое число решений, каждое из которых представляет Ψ как функцию энергии, пространственных координат и некоторых постоянных — квантовых чисел. Так, в простейшем случае, при ряде допущений и упрощений (предполагается, что электрон может двигаться в одном направлении, например по оси x в отрезке $x = 0$ и $x = a$ и в пределах этого отрезка энергия электрона постоянна) решение уравнения имеет вид

$$\Psi = A \cdot \sin(n \cdot \pi \cdot x)/a, \text{ где } n = 1, 2, 3 \dots$$

В этом решении появляется постоянная n — главное квантовое число.

Все решения уравнения называются орбитальными волновыми функциями или просто орбиталями. Каждая из них определяет одно возможное состояние электрона в атоме, характеризующееся как своей энергией, так и своей геометрией.

Число решений (т.е. число орбиталей) определяется значением n^2 .

Для $n = 1$ возможно лишь одно решение — это орбиталь s , для $n = 2$ возможны четыре решения — sp^3 -орбитали, для $n = 3$ — девять орбиталей sp^3d^5 и для $n = 4$ — 16 орбиталей $sp^3d^5f^7$.

Решения уравнения Шрёдингера показывают, что состояние электрона в атоме определяется тремя квантовыми числами n, l, m , которые отражают геометрические особенности электронного облака.

3.3. Квантовые числа и их характеристики

Квантовые числа являются энергетическими характеристиками электрона в атоме.

Главное квантовое число n характеризует запас энергии на уровне. Оно может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ (практически в химии от 1 до 7) и соответствовать номеру периода, в котором находится элемент. Энергетические уровни обозначаются цифрами или буквами (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Обозначения энергетических уровней

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Побочное или орбитальное квантовое число ℓ характеризует запас энергии на подуровне. Подуровни возникают из-за разной формы орбиты (почему побочное квантовое число и называется орбитальным).

Если рассматривать движущийся по орбите электрон как частицу, то при его движении (в зависимости от формы орбиты) возникает разный *орбитальный момент* ℓ^* (рис. 3.2). Его рассчитывают по формуле

$$\ell^* = \frac{h}{2\pi} \cdot \ell = \hbar \ell.$$

Здесь $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, редуцированная постоянная Планка, или постоянная Дирака. Она принята для упрощения формул квантовой механики, многие из которых содержат традиционную постоянную Планка, деленную на 2π .

Орбитальный момент выражается осевым вектором, направленным перпендикулярно к плоской орбите, численно равным ее площади и исходящим от центра вверх. ℓ — проекция вектора орбитального момента ℓ^* на плоскость орбиты, может принимать значения от 0 до $(n - 1)$.

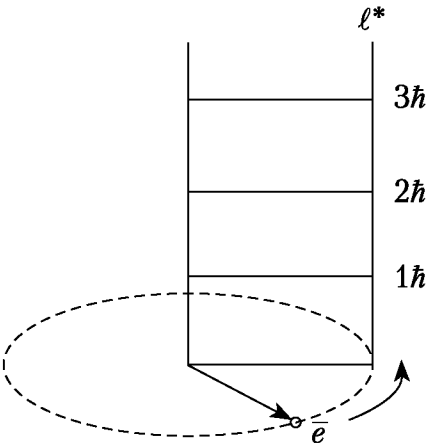


Рис. 3.2. Орбитальный момент

Каждому значению ℓ при одном и том же n соответствует определенный подуровень (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Обозначения подуровней

Орбитальное квантовое число ℓ	0	1	2	3
Обозначение подуровня	s	p	d	f

Число подуровней (п/у) равно номеру уровня (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Число подуровней

N	ℓ	Число (п/у)	Обозначения (п/у в уровне)
1	0	1	1s
2	0, 1	2	2s, 2p
3	0, 1, 2	3	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4	4s, 4p, 4d, 4f

s -Облака имеют форму шара, p -облака — форму гантели (восьмерки), d -облака — четырехлепестковая структура, а f — шестилепестковая (все ориентации которой редко изображают). На рис. 3.3 представлены формы s -, p -, d - и f -орбиталей различной ориентации.

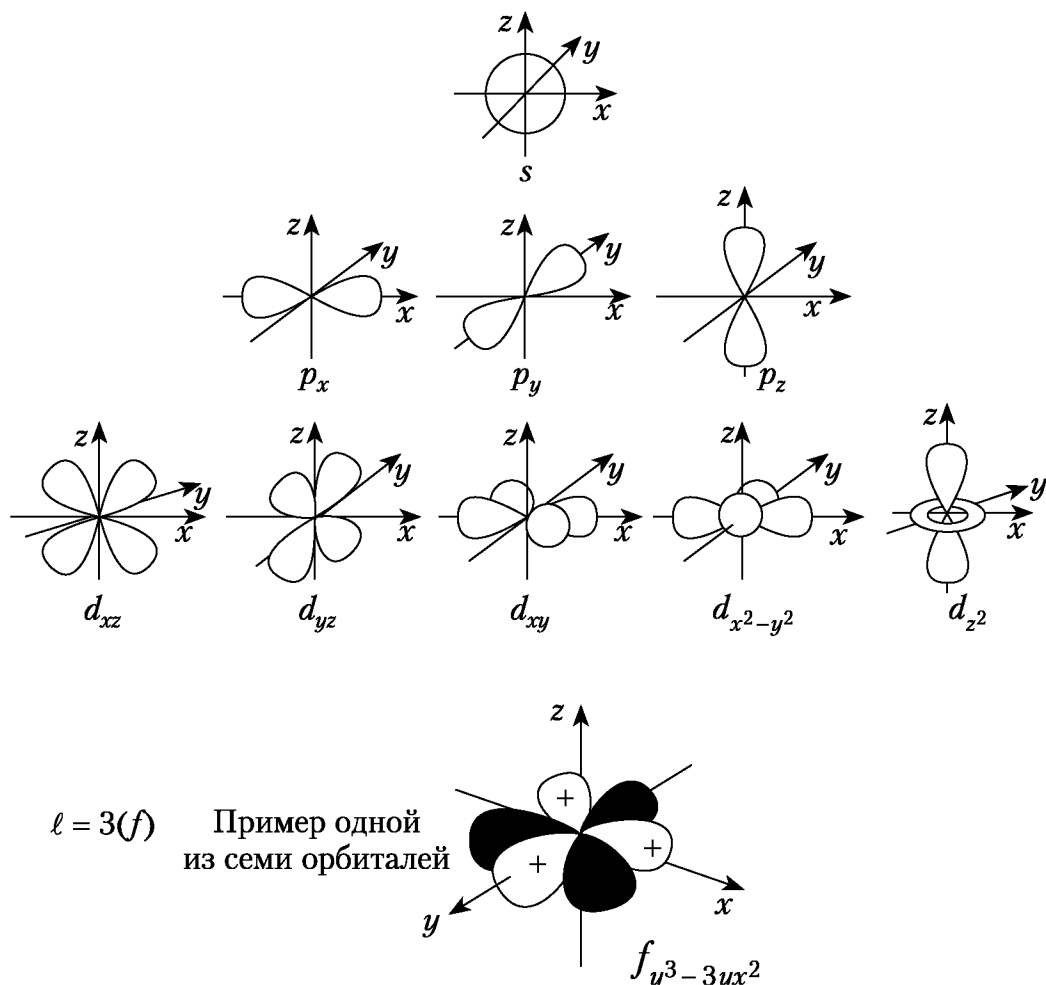


Рис. 3.3. Формы и пространственная ориентация $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - и $4f$ -орбиталей

Магнитное квантовое число m . Движение электрона по орбите как движение отрицательного заряда можно условно рассматривать как движение электричества по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле с собственным магнитным моментом m^* , которое можно обнаружить только при взаимодействии с внешним магнитным полем

Магнитное квантовое число — проекция вектора магнитного момента (или момента количества движения ℓ^*) на произвольно выбранное направление внешнего магнитного поля (H). Оно может

принимать значения от $-\ell$ до $+\ell$, через ноль. Квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве, и число значений m показывает число способов ориентации, которое рассчитывается по формуле $m = 2\ell + 1$. Энергетическое состояние орбитали схематически обозначают ячейками в виде прямоугольников □ (табл. 3.4)

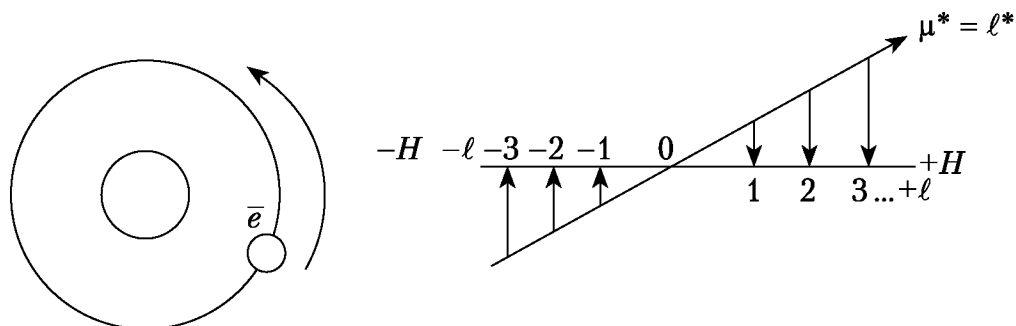


Рис. 3.4. Движение электрона и магнитное квантовое число

Таблица 3.4

Обозначения энергетических состояний орбиталей

Орбиталь	ℓ	m	Число ячеек	Обозначение
s	0	0	1	□
p	1	-1, 0, 1	3	□□□
d	2	-2, -1, 0, 1, 2	5	□□□□□
f	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	□□□□□□□

Спиновое квантовое число s характеризует дополнительную энергетическую характеристику электрона и удваивает каждое значение m , принимая значения $\pm 1/2$.

Четвертое квантовое число было введено позже на основании экспериментов физиков, изучавших расщепление линий в спектре, полученном после воздействия на электрон в атоме электрического или магнитного поля (эффект Штарка и Зеемана). Этот эффект был подтвержден опытами Штерна и Герлаха.

Для наглядности принято объяснять дополнительную энергетическую характеристику наличием у электрона собственного спинового момента движения.

Предполагается, что электрон, двигаясь по орбитали, может вращаться вокруг собственной оси в различных направлениях, например, один — по часовой стрелке, а другой — против. Электроны с положительным или отрицательным спиновым числом обозначают стрелками, помещенными в ячейку.

Два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел n , ℓ , m , но с противоположными направленными спинами называют *спаренными* $\boxed{\uparrow\downarrow}$. *Неспаренный* электрон отображается в ячейке одной стрелкой $\boxed{\uparrow}$

3.4. Распределение электронов в атомах элементов.

Принцип Паули. Правила Клечковского

Принцип Паули. Швейцарским физиком В. Паули в 1925 г. был сформулирован принцип, который получил название «*запрета Паули*»: «*В атоме не может быть даже двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел*».

Наличие парных и непарных электронов в атоме (ионе или молекуле) устанавливают экспериментально при изучении магнитных свойств. Атомы с непарными электронами *парамагнитны*, магнитное поле втягивает эти атомы. Парамагнитны атомы водорода. Атомы, имеющие парные электроны, *диамагнитны*, магнитное поле их выталкивает. Диамагнитны атомы гелия.

Основываясь на принципе Паули, можно произвести расчет «емкости» всех уровней и подуровней малых и больших периодов периодической таблицы (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Распределение электронов в сложном атоме

Квантовые числа				Емкость подуровня	Емкость уровня
n	ℓ	m	s		
1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	s^2	2
2	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	s^2	8
	1	-1 0 1	$\pm\frac{1}{2} \cdot 3$	p^6	
3	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	s^2	18
	1	-1 0 1	$\pm\frac{1}{2} \cdot 3$	p^6	
	2	-2 -1 0 1 2	$\pm\frac{1}{2} \cdot 5$	d^{10}	
4	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	s^2	32
	1	-1 0 1	$\pm\frac{1}{2} \cdot 3$	p^6	
	2	-2 -1 0 1 2	$\pm\frac{1}{2} \cdot 5$	d^{10}	
	3	-3 -2 -1 0 1 2 3	$\pm\frac{1}{2} \cdot 7$	f^{14}	

Как видно из расчета, на первом уровне может находиться только два электрона — s^2 , а в первом периоде — только два элемента (H и He). На втором уровне (на двух подуровнях) s^2 и p^6 — восемь электронов, во втором периоде максимально может быть восемь элементов. Но в третьем (малом) периоде находится

лишь восемь элементов (два s -элемента и шесть p -элементов; 10 d -элементов — отсутствуют). В четвертом периоде отсутствуют 14 f -элементов. Эти несоответствия объясняются выполнением правил заполнения электронных оболочек согласно принципу наименьшей энергии.

Принцип наименьшей энергии. Правила Клечковского. При заполнении электронами уровней и подуровней последовательность размещения электронов должна отвечать как наименьшей энергии электрона, так и наименьшей энергии атома в целом. Этот принцип отражает общее термодинамическое требование к устойчивости системы: максимуму устойчивости системы соответствует минимум ее энергии.

Для выполнения этого принципа применяют правила Клечковского.

Первое правило Клечковского. При заполнении электронных оболочек в атоме в первую очередь заполняются те подуровни, для которых сумма главного и побочного квантовых чисел ($n + \ell$) минимальна.

В четвертом периоде идет заполнение $4s$ -подуровня $n + \ell = 4 + 0 = 4$, а потом лишь $3d$, для которого $n + \ell = 3 + 2 = 5$. По этому правилу заполнение d -подуровней запаздывает на один период, а заполнение f -подуровней — на два периода ($4f$ -подуровень заполняется лишь в шестом периоде, а $5f$ -подуровень — лишь в седьмом).

Второе правило Клечковского. Если для двух подуровней одного или разных уровней суммы ($n + \ell$) равны, то сначала заполняется подуровень с меньшим значением n .

Рассмотрим применение этого правила при рассмотрении заполнения подуровней $3d$, $4p$ и $5s$. Для этих подуровней:

$$3d: (n + \ell) = 3 + 2 = 5;$$

$$4p: (n + \ell) = 4 + 1 = 5;$$

$$5s: (n + \ell) = 5 + 0 = 5,$$

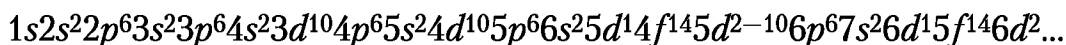
следовательно, последовательность заполнения будет: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$.

Руководствуясь правилами Клечковского, можно составить ряд и последовательность заполнения электронами орбиталей атомов элементов в периодической системе. Она будет иметь вид

Периоды						
I	II	III	IV	V	VI	VII
1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 5p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p

Правила Клечковского отражают строгую закономерность последовательного заполнения электронных уровней атомов с ростом порядкового номера элемента. Они позволяют установить причину появления переходных *d*- и *f*-элементов, дают возможность предсказать строение элементов восьмого и последующих периодов, которые пока не открыты.

Экспериментально установлено, что последовательность заполнения *d* и *f*-подуровней в шестом и седьмом периодах у лантана и актиния нарушается, т.е. у этих элементов заполняется не *f*-подуровень, а один электрон заполняет *d*-подуровень предвнешнего уровня. Такой проскок энергетически выгоден, так что реально имеется следующая последовательность заполнения:

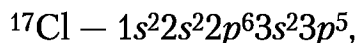


3.5. Электронные формулы. Правило Гунда

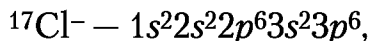
Электронные формулы показывают, как осуществляется заполнение электронных уровней атомов. Проще всего составлять их, имея перед глазами периодическую таблицу.

Каждый период (и в малых, и в больших периодах) начинается двумя *s*-элементами, а заканчивается благородным газом, завершающим последовательность из шести *p*-элементов. В больших периодах после *s*-элементов идет заполнение запаздывающих на один период (по правилу Клечковского) 10 *d*-элементов.

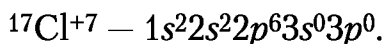
Электронная формула хлора будет иметь вид



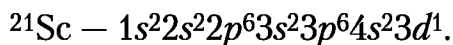
иона хлора в степени окисления (-1)



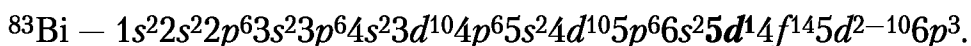
а в степени окисления +7



Электронная формула скандия



Электронная формула висмута



После заполнения подуровня $6s^2$ (это элементы ^{55}Cs , ^{56}Ba) идет заполнение $5d^1$ для La (№ 57). Элементы № 58—71 (от Ce до Lu) — это f -элементы, у которых идет заполнение подуровня $4f$. Они вынесены в отдельную подгруппу и называются *лантаноидами*. Далее за ними идет заполнение $6p$ -подуровня, который заканчивается, как во всех периодах, благородным газом радоном.

Часто структуру электронных оболочек изображают с помощью квантовых ячеек. Для упрощения схемы расположим подуровни s , p , d и f не лесенкой, а в одну строчку (рис. 3.5).

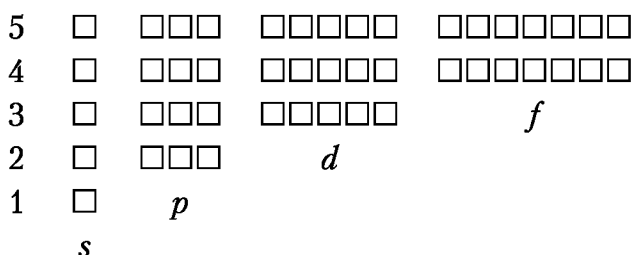


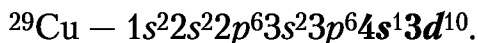
Рис. 3.5. Изображение структуры электронных оболочек с помощью квантовых ячеек

Орбитали подуровня заполняются по *правилу Гунда*, установленному им на основании спектральных данных.

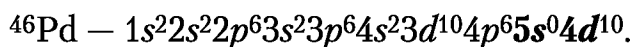
При данном значении ℓ электроны в атоме располагаются так, чтобы суммарное спиновое число было максимальным.

Другими словами, сначала следует заполнить электронами все пустые ячейки, а лишь потом можно спаривать электроны в уже занятых ячейках.

Проскоки электронов. Из 31 d -элемента у 9 наблюдается проскок электрона с внешнего уровня на предвнешний (проскок приводит к образованию более устойчивой конфигурации). Чаще всего устойчивыми конфигурациями для d -элементов являются: 0—5—10. Поэтому у хрома, имеющего окончание валентных уровней $\dots 4s^2 3d^4$, в результате проскока будет $\dots 4s^1 3d^5$. У Cu, Ag, Au (у которых окончание имеет вид $ns^2(n-1)d^9$) будет наблюдаться проскок одного электрона с s -подуровня на d - ($d^9 \rightarrow d^{10}$). Электронная формула меди имеет вид



Одиночные проскоки электронов имеют Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au, у Pd происходит двойной проскок ($5s^2 \rightarrow 4d^{10}$), и его электронная формула имеет вид



Проскоки наблюдаются и у некоторых *f*-элементов.

3.6. Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона. Закон Мозли

Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в то время (1869 г.), когда атом считался неделимым и ничего не было известно о его внутреннем строении. В начале XIX в. число известных элементов было слишком мало, отсутствовало различие между понятиями атомной и молярной массы, приводимые величины атомных масс многих элементов были ненадежными. Корректировкой атомных масс занимались Берцелиус, Ж. Стас. Ряд ученых (Д. Дальтон, Ж. Гей-Люссак, А. Авогадро) ввели новые химические понятия и законы, указали на различие между атомами и молекулами. Предшественники Д. И. Менделеева (Дж. Ньюленд, Ю. Мейер), пытаясь систематизировать элементы, сравнивали только сходные по свойствам. В связи с этим они не смогли открыть периодичность в изменении свойств всех уже известных к тому времени элементов.

Д. И. Менделеев за основу систематизации элементов взял не только химические свойства, но и их общее свойство — атомную массу. Расположив известные к тому времени 63 химических элемента в порядке возрастания их атомных масс, он обнаружил периодическую повторяемость их свойств. Так, похожими по свойствам оказались литий, натрий и калий — типичные металлы, фтор, хлор, бром и иод — типичные неметаллы и т.д. Расположив элементы со схожими свойствами в группы, он оставил пустые места для еще не открытых элементов и предсказал их свойства. Так, им было предсказано открытие 11 неизвестных тогда элементов, детально предсказаны свойства галлия, скандия, германия, исправлены атомные массы многих элементов. Таким образом, был создан прототип периодической системы химических элементов. Формулировка Периодического закона Д. И. Менделеева: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*. Несмотря на то, что в законе устанавливается зависимость свойств элементов от их атомного веса, Д. И. Менделеев основ-

ным критерием в определении места элементов в периодической системе считал их химические свойства.

Периодический закон оказал большое влияние на развитие не только химии, но и физики, а также и других смежных наук. Периодическая система представляет собой естественную классификацию элементов. С ее помощью удалось установить относительное расположение элементов, уточнить значения атомных масс и валентности для ряда элементов, открыть предсказанные Д. И. Менделеевым элементы, предвидеть существование еще неоткрытых элементов.

В 1871 г. Д. И. Менделеев в журнале, издаваемом Либихом в Германии, описал свойства еще неоткрытых элементов, которые он назвал: эка-бор (Sc), эка-алюминий (Ga) и эка-кремний (Ge). Осенью 1875 г. в докладах Французской академии наук было опубликовано сообщение Лекока де Буабодрана об открытии нового элемента, который он назвал в честь своей Родины галлием, с описанием его свойств. Было указано, что плотность открытого элемента составляет $4,7 \text{ г/см}^3$. Д. И. Менделеев написал автору открытия письмо, в котором указал, что приведенная плотность должна быть перепроверена, так как предсказанная им ранее плотность эка-алюминия должна равняться $\sim 5,9 \text{ г/см}^3$. После повторного определения плотность Ga оказалась равной $5,94 \text{ г/см}^3$. В 1879 г. Ларс Фредерик Нильсон открыл Sc, и в 1886 г. Клеменс Винклер открыл Ge. Он написал письмо Д. И. Менделееву о своем открытии и о необыкновенном совпадении свойств нового элемента с ранее предсказанными. В табл. 3.6 приводятся предсказанные и экспериментально обнаруженные свойства германия.

Таблица 3.6

Сравнение свойств Ge и предсказанного Д. И. Менделеевым эка-кремния

Предсказанный (1871) Д. И. Менделеевым эка-кремний	Найденный (1886) К. Винклером германий
Атомная масса близка к 72. Серый тугоплавкий металл. Формула оксида ЭО_2 . Плотность $\text{ЭО}_2 \sim 4,7 \text{ г/см}^3$. ЭО_2 должен легко восстанавливаться до металла. Хлорид ЭCl_4 должен быть жидкостью, $t_{\text{кип}} \sim 90^\circ\text{C}$ и плотность $\sim 1,9 \text{ г/см}^3$	Атомная масса Ge — 72,6. Ge — серый тугоплавкий металл. Формула оксида GeO_2 . Плотность GeO_2 — $4,70 \text{ г/см}^3$. GeO_2 легко восстанавливается H_2 при нагревании. GeCl_4 — жидкость, $t_{\text{кип}} 83^\circ\text{C}$. и плотность $1,887 \text{ г/см}^3$

Однако ряд вопросов оставался нерешенным. Не была объяснена причина периодичности. Нельзя было ответить на вопросы

о количестве элементов в каждом периоде (содержащих 2, 8, 18 и 32 элемента) и возможности существования элементов между водородом и гелием; не было объяснено нарушение расположения элементов в порядке возрастания их атомных масс (Ar — K, Co — Ni, Te — I и т.д.). Большинство этих вопросов получили объяснение уже в начале XX в. по мере развития теории строения атома.

Закон Мозли. В 1913 г. английский физик Генри Мозли экспериментально установил зависимость частоты характеристического рентгеновского излучения атома химического элемента от его порядкового номера. Он установил следующую закономерность, получившую название закона Мозли:

Корень квадратный из волнового числа ν определенной линии характеристического рентгеновского спектра есть линейная функция заряда ядра, или, что то же самое, порядкового номера элемента Z .

Эта зависимость (рис. 3.6) представляет собой ряд прямых (K -, L -, M - и другие серии, соответствующие значениям $n = 1, 2, 3, \dots$).

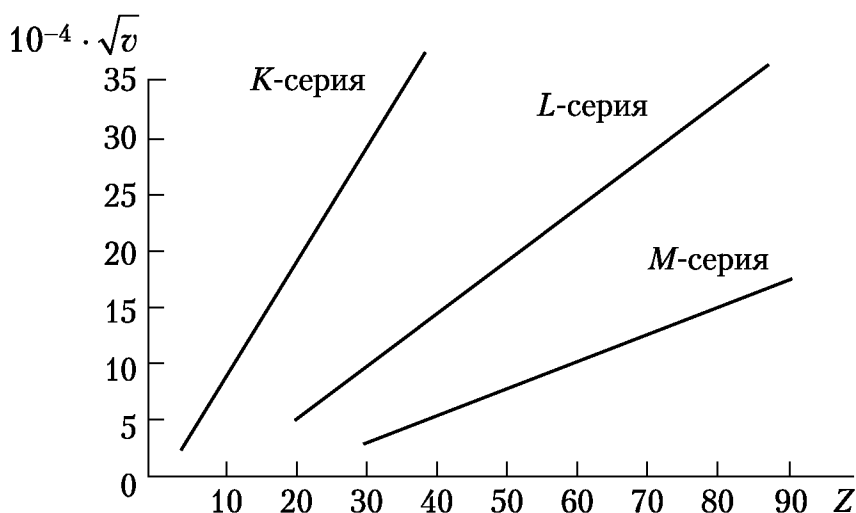


Рис. 3.6. Зависимость частоты характеристического излучения элементов от заряда ядра для K -, L -, M -серий рентгеновского спектра

Были однозначно установлены атомные номера всех химических элементов и доказана правильность размещения элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева. Было установлено, что порядковый номер элемента соответствует заряду ядра Z .

Исходя из этого, была изменена формулировка закона Д. И. Менделеева:

Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер.

Открытие изотопов и изобаров показало, что фактором, определяющим природу элемента, является не атомная масса, а именно заряд ядра, поскольку изобарами могут быть атомы различных элементов (например, Ar, K, Ca), а атомы одного химического элемента могут иметь различную атомную массу (изотопы).

3.7. Структура периодической системы Д. И. Менделеева

Теоретическое обоснование Периодического закона и структуры периодической таблицы Д. И. Менделеева (периодичность свойств через интервалы 2, 8, 18 и т.д. элементов) стало возможным только с развитием квантово-механической теории строения атома (квантовые числа и их соотношение, принцип Паули, правила Клечковского, правило Гунда и т.д.). Установлено, что сущность такой периодичности заключается в существовании предельной емкости электронных слоев и в периодическом повторении аналогичных электронных конфигураций, определяющих валентные состояния атомов, на более высоких энергетических уровнях. Это четко прослеживается в представленной ниже (табл. 3.7) длинно-периодной таблице Д. И. Менделеева в электронном виде.

Таблица 3.7

**Длиннопериодная таблица Д. И. Менделеева
в электронном виде**

Номер строки (периода)	Обозначение столбцов (групп)				Количество элементов в строке (периоде)
	I – IIА	IIIB	IVB – VIIIB IB, IIB	IIIA – VIIIA	
1	1s ¹			1s ²	2
2	2s ¹⁻²			2p ¹⁻⁶	8
3	3s ¹⁻²			3p ¹⁻⁶	8
4	4s ¹⁻²	3d ¹	3d ²⁻¹⁰	4p ¹⁻⁶	18
5	5s ¹⁻²	4d ¹	4d ²⁻¹⁰	5p ¹⁻⁶	18
6	6s ¹⁻²	5d ¹ , 4f ¹⁻¹⁴	5d ²⁻¹⁰	6p ¹⁻⁶	32
7	7s ¹⁻²	6d ¹ , 5f ¹⁻¹⁴	6d ¹⁻¹⁰		Незакончен- ный период
Электронные семейства	s-эле- менты	d- и f-эле- менты	d-элементы	p-эле- менты	

Из таблицы следует, что застройка каждого нового энергетического уровня начинается после заполнения внешнего уровня двумя (первый уровень) или восемью электронами. Каждый уровень начинается с заполнения s -подуровня и завершается (кроме первого) заполнением p -подуровня. Эти подуровни внешние. Подуровни d и f — внутренние. По мере последовательного заполнения слоев строение внешних и внутренних подуровней периодически повторяется. Эта повторяемость наблюдается после заполнения слоев соответственно 2, 8, 18 и 32 электронами. Через такие же интервалы наблюдается и периодическое изменение свойств химических элементов.

Таким образом, периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений есть результат периодического повторения электронных конфигураций атомов.

В зависимости от способа застройки электронных оболочек атомы химических элементов подразделяются на четыре группы (электронные семейства): **s -, p -, d - и f -элементы** (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Заполнение электронных подуровней элементов различных групп

Группа элементов	Заполнение	Оболочки
s	Заполняется внешний s -подуровень	ns^{1-2}
p	Заполняется внешний p -подуровень	np^{1-6}
d	Заполняется d -подуровень предвнешнего уровня	$(n - 1)d^{1-10}$
f	Заполняется f -подуровень третьего снаружи уровня	$(n - 2)f^{1-14}$

Структурными единицами периодической таблицы являются: *периоды, ряды, группы, подгруппы, электронные семейства.*

Номер периода совпадает с количеством энергетических уровней у атомов. В начале каждого периода расположено по два s -элемента (ns^{1-2}). Завершается период шестью p -элементами (np^{1-6}). Таким образом, общая формула для p -элементов — ns^2np^{1-6} . Элементы d -электронного семейства (10 элементов) расположены между s - и p -элементами в больших периодах. При этом $3d$ -элементы находятся в четвертом, $4d$ — в пятом, $5d$ — в шестом, $6d$ — в седьмом периоде. Таким образом, общая формула для d -элементов — $ns^2(n - 1)d^{1-10}$.

Элементы $4f$ -электронного семейства (14 лантаноидов) расположены в шестом периоде; в седьмом периоде — элементы $5f$ -электронного семейства (актиноиды). Таким образом, общая формула для f -элементов: $ns^2(n - 1)d^1(n - 2)f^{1-14}$.

Все *d*-элементы называются переходными, *f*-элементы — внутренними переходными, а элементы II и III периодов (*s*- и *p*-элементы) были названы Д. И. Менделеевым типическими элементами.

Любая периодическая зависимость может быть выражена уравнением, графиком или таблицей. Для иллюстрации периодической зависимости свойств химических элементов Д. И. Менделеев разработал таблицу. В настоящее время существуют и применяются разные варианты таблиц: короткая (8 групп), полудлинная (18 групп) и длинная (32 группы). На рис. 3.7—3.9 представлены эти варианты таблицы.

Как видно из рис. 3.7, в коротком варианте таблицы большие периоды состоят из двух рядов и каждая группа состоит из двух подгрупп — главной «А», включающей металлы и неметаллы, и побочной «В», включающей только металлы. В полудлинном и длинном вариантах таблицы (см. рис 3.8 и 3.9) все периоды однорядные. В них (особенно в длинной) хорошо прослеживается последовательность заполнения электронами энергетических подуровней. Но поскольку длинная форма таблицы слишком громоздкая, именно полудлинный вариант таблицы Менделеева был утвержден ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии, *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) в 1989 г. Новая форма таблицы была одобрена XVII Менделеевским съездом в сентябре 2003 г. Она состоит из 18 групп, обозначенных арабскими цифрами. Достоинством этой таблицы считается то, что металлы *s*- и *d*-семейств выделены в отдельные группы и ряды, и *d*-металлы помещены между *s*- и *p*-элементами в больших периодах, а в группах представлены только элементы со схожими свойствами, в том числе и благородные газы. Введение наряду с арабским обозначением номера группы еще и римского обозначения, аналогичного номеру группы в короткой таблице, не лишено смысла — это и есть обозначения побочных подгрупп. Кроме того, трехкратное обозначение подгруппы VIIIВ выделяет элементы в семейства, так же, как и в короткой таблице. Следует заметить, что в полудлинной таблице теряется смысл арабского обозначения номера группы и менее наглядно вырисовывается связь между элементами главных и побочных подгрупп. Поэтому вполне объяснимо то, что «ее использование в российском образовании и науке запаздывает», и преимущественно используется короткая таблица.

При изучении химии элементов, где основной акцент делается на принадлежности того или иного элемента к определенной группе, возможно использование обоих вариантов таблицы.

При использовании короткопериодного варианта таблицы следует иметь в виду, что большие периоды состоят из двух рядов, группы — из главных (А) и побочных (В) подгрупп. Главные подгруппы (А) сформированы *s*- и *p*-элементами (металлы и неметаллы), *d*-элементы (только металлы) располагаются в побочных подгруппах (В) всех групп, *f*-элементы (только металлы) вынесены за пределы таблицы и представлены двумя семействами элементов: лантаноидами и актиноидами.

Элементы одной подгруппы имеют однотипные структуры электронных оболочек и называются *полными электронными аналогами*.

Примеры полных электронных аналогов:

- 1) фтор, хлор, бром, иод;
- 2) марганец, технеций, рений.

Их электронные структуры имеют вид, показанный в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Электронные структуры полных электронных аналогов

Подгруппа VIIA		Подгруппа VIIB	
Элемент	Электронная структура	Элемент	Электронная структура
F	$2s^2 2p^5$	Mn	$4s^2 3d^5$
Cl	$3s^2 3p^5$	Tc	$5s^2 4d^5$
Br	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	Re	$6s^2 4f^{14} 5d^5$
I	$5s^2 4d^{10} 5p^5$	—	—

У элементов главных подгрупп валентные электроны расположены на *s*- и *p*-подуровнях внешнего слоя, а у элементов побочных подгрупп — на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего слоя.

Связь между элементами главной и побочной подгрупп. Элементы одной группы, но разных подгрупп, являются *неполными электронными аналогами*. Общее количество валентных электронов у них одинаково, но находятся они на разных подуровнях. Примерами неполных электронных аналогов могут служить элементы VIIA и VIIB подгрупп.

VIIA

Cl

$3s^2 p^5$

VIIB

Mn

$4s^2 3d^5$

Аналогия химических свойств у неполных электронных аналогов проявляется только в соединениях высшей валентности, соответствующей номеру группы, например, $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ и $\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$.

Периодическая система химических

Группы периоды	IA IB	IIA IIB	IIIA IIIB	IVA IVB
1 1s	1 H 1,00794 водород 1			
2 2s-2p	3 Li 6,941 литий 1-0	4 Be 9,0122 бериллий 2-0	5 B 10,811 бор 2-1	6 C 12,0107 углерод 2-2
3 3s-3p	11 Na 22,9898 натрий 1-0	12 Mg 24,305 магний 2-0	13 Al 26,9815 алюминий 2-1	14 Si 28,0855 кремний 2-2
4 4s-3d-4p	19 K 39,098 калий 1-0-0	20 Ca 40,078 кальций 2-0-0	44,9559 21 Sc скандий 2-1-0	47,867 22 Ti титан 2-2-0
4 3d-4s-4p	63,546 29 Cu медь 10-1-0	65,409 30 Zn цинк 10-2-0	31 Ga 69,723 галлий 10-2-1	32 Ge 72,64 германий 10-2-2
5 5s-4d-5p	37 Rb 85,468 рубидий 1-0-0	38 Sr 87,62 стронций 2-0-0	88,906 39 Y иттрий 2-1-0	91,224 40 Zr цирконий 2-2-0
5 4d-5s-5p	107,868 47 Ag серебро 10-1-0	112,411 48 Cd кадмий 10-2-0	49 In 114,818 индий 10-2-1	50 Sn 118,710 олово 10-2-2
6 4f-6s-5d-6p	55 Cs 132,905 цезий 0-1-0-0	56 Ba 137,327 барий 0-2-0-0	Ln* 174,967 лютеций 14-2-1-0	71 Lu 178,49 лютеций 14-2-2-0
6 4f-5d-6s-6p	196,9665 79 Au золото 14-10-1-0	200,59 80 Hg ртуть 14-10-2-0	81 Tl 204,383 таллий 14-10-2-1	82 Pb 207,2 свинец 14-10-2-2
7 5f-7s-6d-7p	87 Fr 223 франций 0-1-0-0	88 Ra 226 радий 0-2-0-0	Ac** 262 лоуренсий 14-2-1-0	103 Lr 263 резерфордий 14-2-2-0
7 5f-6d-7s-7p	285 111 Rg рентгений (14-10-1-0)	272 112 Cn коперниций (14-10-2-0)	113 Nh 286 нихоний (14-10-2-1)	114 Fl 289 флеровий (14-10-2-2)

* f-элементы лантаноиды (Ln)

6 4f-5d-6s	57 La 138,906 лантан 0-1-2	58 Ce 140,116 церий 1-1-2	59 Pr 140,908 празеодим 3-0-2	60 Nd 144,24 неодим 4-0-2	61 Pm 145 прометий 5-0-2	62 Sm 150,36 самарий 6-0-2	63 Eu 151,964 европий 7-0-2
6 4f-5d-6s	64 Gd 157,25 гадолиний 7-1-2	65 Tb 158,925 тербий 9-0-2	66 Dy 162,500 диспрозий 10-0-2	67 Ho 164,930 гольмий 11-0-2	68 Er 167,259 эрбий 12-0-2	69 Tm 168,934 туллий 13-0-2	70 Yb 173,04 иттербий 14-0-2

Для элементов, не имеющих устойчивых нуклидов, дано массовое число самого

Рис. 3.7. Короткая таблица

элементов Д.И. Менделеева (короткопериодная)

VA		VIA		VIIA		VIIIA		VIIB			
VB		VIB		VIIB		VIIIB					
						2 He 4,0026 гелий 2		<div><div>Атомный номер</div><div>Символ</div><div>Атомная масса</div><div>6 C 12,0107 углерод 2-2</div><div>Заселенность внешних подуровней</div></div>			
7 N 14,0067 азот 2-3		8 O 15,9994 кислород 2-4		9 F 18,9984 фтор 2-5		10 Ne 20,1797 неон 2-6					
15 P 30,97376 фосфор 2-3		16 S 32,065 сера 2-4		17 Cl 35,453 хлор 2-5		18 Ar 39,948 аргон 2-6					
50,941	23 V ванадий 2-3-0	51,996	24 Cr хром 1-5-0	54,9380	25 Mn марганец 2-5-0	55,845	26 Fe железо 2-6-0	58,9332	27 Co кобальт 2-7-0	58,693	28 Ni никель 2-8-0
33 As 74,9216 мышьяк 10-2-3		34 Se 78,96 селен 10-2-4		35 Br 79,904 бром 10-2-5		36 Kr 83,798 криптон 10-2-6					
92,906	41 Nb ниобий 1-4-0	95,94	42 Mo молибден 1-5-0	98	43 Tc технеций 1-6-0	101,07	44 Ru рутений 1-7-0	102,9055	45 Rh родий 1-8-0	106,42	46 Pd палладий 0-10-0
51 Sb 121,760 сурьма 10-2-3		52 Te 127,60 теллур 10-2-4		53 I 126,90447 иод 10-2-5		54 Xe 131,293 ксенон 10-2-6					
180,948	73 Ta тантал 14-2-3-0	183,84	74 W вольфрам 14-2-4-0	186,207	75 Re рений 14-2-5-0	190,23	76 Os осмий 14-2-6-0	192,217	77 Ir иридий 14-2-7-0	195,078	78 Pt платина 14-2-8-0
83 Bi 208,98038 висмут 14-10-2-3		84 Po 209 полоний 14-10-2-4		85 At 210 астат 14-10-2-5		86 Rn 222 радон 14-10-2-6					
262	105 Db дубний 14-2-3-0	266	106 Sg сиборгий 14-2-4-0	267	107 Bh борий 14-2-5-0	277	108 Hs хассий 14-2-6-0	268	109 Mt мейтнерий 14-2-7-0	281	110 Ds дармштадтий (14-2-8-0)
115 Mc 289 московский (14-10-2-5)		116 Lv 293 ливерморий (14-10-2-4)		117 Ts 290 теннессин (14-10-2-5)		118 Og 294 оганессон (14-10-2-6)					

** f-элементы актиноиды (Ac)

7 5f-6d-7s	89 Ac 227 актиний 0-1-2	90 Th 232 торий 0-2-2	91 Pa 231 протактиний 2-1-2	92 U 238 уран 3-1-2	93 Np 237 нептуний 4-1-2	94 Pu 244 плутоний 6-0-2	95 Am 243 америций 7-0-2
7 5f-6d-7s	96 Cm 247 кюрий 7-1-2	97 Bk 247 берклий 9-0-2	98 Cf 251 калифорний 10-0-2	99 Es 252 эйнштейний 11-0-2	100 Fm 257 фермий 12-0-2	101 Md 258 менделевий 13-0-2	102 No 259 нобелий 14-0-2

долгоживущего нуклида.

Д. И. Менделеева (восемь групп)

Группа 1		Группа 2		Группа 3		Группа 4		Группа 5		Группа 6		Группа 7		Группа 8		Группа 9		Группа 10		Группа 11		Группа 12		Группа 13		Группа 14		Группа 15		Группа 16		Группа 17		Группа 18			
Период	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
1	1s ¹																																				
2		1s ²																																			
3			1s ²																																		
4				1s ²																																	
5					1s ²																																
6						1s ²																															
7							1s ²																														
8								1s ²																													
9									1s ²																												
10										1s ²																											
11											1s ²																										
12												1s ²																									
13													1s ²																								
14														1s ²																							
15															1s ²																						
16																1s ²																					
17																	1s ²																				
18																		1s ²																			
19																			1s ²																		
20																				1s ²																	
21																					1s ²																
22																						1s ²															
23																							1s ²														
24																								1s ²													
25																									1s ²												
26																										1s ²											
27																											1s ²										
28																												1s ²									
29																													1s ²								
30																														1s ²							
31																															1s ²						
32																																1s ²					
33																																	1s ²				
34																																		1s ²			
35																																			1s ²		
36																																				1s ²	
37																																				1s ²	
38																																				1s ²	
39																																				1s ²	
40																																				1s ²	
41																																				1s ²	
42																																				1s ²	
43																																				1s ²	
44																																				1s ²	
45																																				1s ²	
46																																				1s ²	
47																																				1s ²	
48																																				1s ²	
49																																				1s ²	
50																																				1s ²	
51																																				1s ²	
52																																				1s ²	
53																																				1s ²	
54																																				1s ²	
55																																				1s ²	
56																																				1s ²	
57																																				1s ²	
58																																				1s ²	
59																																				1s ²	
60																																				1s ²	
61																																				1s ²	
62																																				1s ²	
63																																				1s ²	
64																																				1s ²	
65																																				1s ²	
66																																				1s ²	
67																																				1s ²	
68																																				1s ²	
69																																				1s ²	
70																																				1s ²	
71																																				1s ²	
72																																				1s ²	
73																																					

	<p>Groups 1...18 IUPAC 1989</p> <p>Groups 1...VIII...0 IUPAC 1970</p> <p>Группы 1...18 ИЮПАК 1989</p> <p>Группы 1...VIII...0 ИЮПАК 1970</p>
F	У элементов, которым соответствуют простые вещества - неметаллы, обозначения обведены сплошной линией
TI	У элементов, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства, обозначения обведены штрих-пунктирной линией
Na	У элементов, которым соответствуют простые вещества - металлы, обозначения особым образом не обозначены

18 0	4,0022602	
2	He	
1s ²	-272,2 -268,93	
	12,3eV	
	Helium Гелий	
20,1797		
10	Ne	
2s ² 2p ⁶	-248,7 -246,05	
	10,6eV	
	Neon Неон	
39,948		
18	Ar	
3s ² 3p ⁶	-189,2 -185,7	
	7,7eV	
	Argon Аргон	
83,8		
36	Kr	
3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	-156,6 -152,3	
	6,8eV	
	Krypton Криптон	
131,29		
54	Xe	
4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	-111,9 -107,1	
	5,85eV	
	Xenon Ксенон	

Периоды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В															
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa
1																
2	3 Li	4 Be														
3	11 Na	12 Mg														
4	19 K	20 Ca	21 Sc													
5	37 Rb	38 Sr	39 Y													
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No
	51 S	52 Se	53 Br	54 Kr	55 Rb	56 Sr	57 Y	58 Zr	59 Nb	60 Mo	61 Tc	62 Ru	63 Rh	64 Pd	65 Ag	66 Cd
	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	103 Nh	104 Fl	105 Mc	106 Lv	107 Ts	108 Og	109 Lr	110 111	112 113	114 115	116 117	118 119	120 121	122 123	124 125	126 127
	s ¹	s ²	d ¹	f ²	f ³	f ⁴	f ⁵	f ⁶	f ⁷	f ⁸	f ⁹	f ¹⁰	f ¹¹	f ¹²	f ¹³	f ¹⁴
	s	d	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f
	s	d	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f	f

Рис. 3.9. Длинная таблица Д. И. Менделеева (32 группы)

3.8. Периодичность свойств атомов элементов

Такие свойства атомов элементов, как размер, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, связаны с электронной конфигурацией — распределением электронов в атомах по уровням и подуровням.

Радиусы атомов. В связи с волновой природой электрона абсолютную величину радиусов атомов определить невозможно. В расчетах пользуются так называемыми эффективными, или кажущимися, радиусами.

Закономерность изменения радиусов по периодам и группам соответствует изменению их электронных структур. По периоду слева направо в соответствии с увеличением заряда ядра радиусы уменьшаются, а по подгруппам радиусы атомов изменяются по-разному. Во всех главных подгруппах и в IIIB в соответствии с увеличением количества электронных слоев сверху вниз радиусы возрастают, а у элементов побочных подгрупп четвертого и пятого периодов в связи с заполнением электронами внутренних *d*-подуровней происходит уплотнение электронной структуры и изменение радиусов имеет более плавный характер (см. табл. 1 Приложения). Что же касается элементов шестого и седьмого периодов, то для них характерно даже некоторое уменьшение радиусов, которое носит название «лантаноидного» или *f*-сжатия. У всех *f*-элементов происходит заполнение третьего снаружи уровня *f*-электронами, что приводит к притяжению все увеличивающегося количества электронов к ядру и уменьшению радиуса лантаноидов. Так, от церия к самарию радиус (в Å) уменьшается следующим образом:

$$\begin{array}{ccc} \text{Ce}^{3+} & \text{Sm}^{3+} & \text{Lu}^{3+} \\ 1,18 & 1,16 & 0,99 \end{array}$$

Этот эффект уменьшения радиуса у элементов *f*-электронных семейств сказывается и на радиусах атомов *d*-элементов. Так, в IB-подгруппе у Ag и Au радиус не меняется (а заряд ядра увеличивается почти в два раза), а в IVB-подгруппе у гафния радиус даже уменьшается по сравнению с вышестоящим цирконием (табл. 3.10).

Таблица 3.10

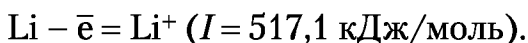
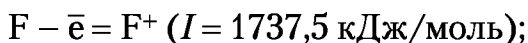
Изменение свойств элементов в главных (A) и побочных (B) подгруппах

IA		IB		IVB	
Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{Å}$	Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{Å}$	Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{Å}$
Li	1,55	Cu	1,28	Ti	1,46
Na	1,89	Ag	1,44	Zr	1,60

IA		IB		IVB	
Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{\AA}$	Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{\AA}$	Элемент	$R_{\text{ат}}, \text{\AA}$
K	2,36	Au	1,44	Hf	1,56
Rb	2,48				
Cs	2,68				

Энергия ионизации (I) — энергия, расходуемая для отрыва валентного электрона от атома. При этом атом превращается в положительно заряженный ион. Энергия ионизации выражается в [кДж/моль]. В физике используют понятие «потенциал ионизации» — это наименьшее напряжение поля, при котором атом ионизируется. Потенциал ионизации выражается в электрон-вольтах (I , эВ) ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,48 \text{ кДж/моль}$).

Например, для отрыва одного электрона от атома фтора следует затратить почти в 3 раза больше энергии, чем для превращения нейтрального атома лития в ион



Энергия ионизации определяет «металличность» свойств элементов. Например, щелочные металлы, имеющие небольшие энергии ионизации, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Химическая инертность благородных газов связана с их высокими значениями энергии ионизации.

У атомов одной и той же подгруппы (IA, IIA, IIIA) с ростом порядкового номера и радиуса атомов потенциал ионизации уменьшается и, как следствие, усиливаются металлические свойства.

У элементов побочных подгрупп, кроме IIIB, химическая активность увеличивается снизу вверх, и самыми активными элементами являются первые элементы подгрупп, располагающиеся в четвертом периоде: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

При затрате достаточной энергии от атома можно оторвать один, два, три и более электронов, соответственно этому говорят о первом, втором, третьем и т.д. потенциалах ионизации. Для отрыва каждого последующего электрона требуется бóльшая затрата энергии, поскольку положительный заряд образующегося иона возрастает $I_1 < I_2 < I_3 \dots$. Например, у лития I_1, I_2, I_3 (в кДж/моль) равны соответственно 517,1; 7293,9; 11809,2.

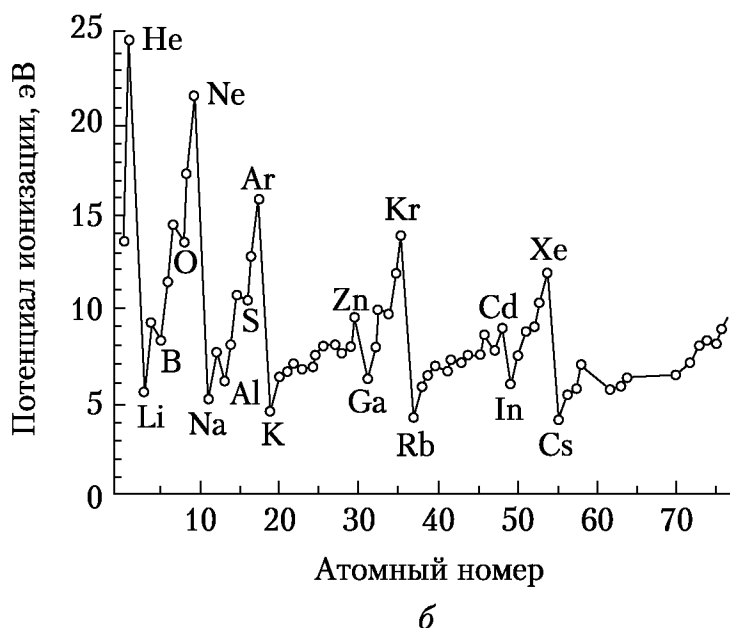
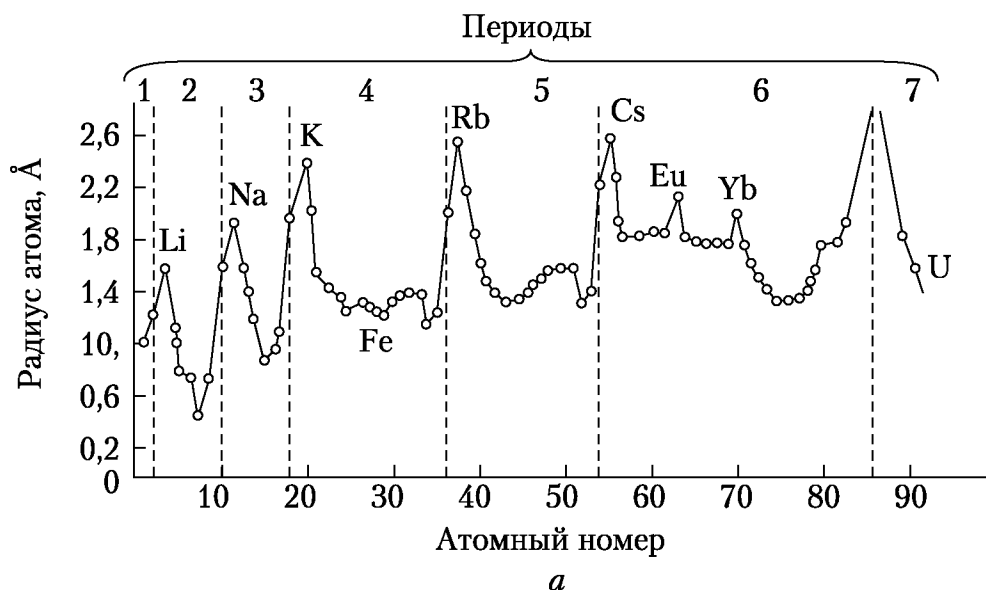


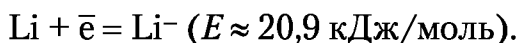
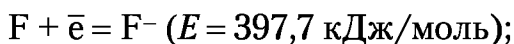
Рис. 3.10. Кривые изменения радиусов атомов (а) и первых потенциалов ионизации (б) по группам и периодам

Элементы, имеющие на внешнем уровне 1–2 электрона, обладают металлическими свойствами. Это все *s*-, *d*- и *f*-элементы, а также некоторые *p*-элементы, характеризующиеся сравнительно низкими значениями потенциалов ионизации, расположенные левее и ниже диагонали, проведенной от бора к астату.

Сродство к электрону. Атомы неметаллов могут не только отдавать, но и присоединять электроны. При этом энергия выделяется, а атом превращается в отрицательно заряженный ион. Эта энергия

называется сродством атома к электрону. Сродство к электрону E , как и энергия ионизации, выражается в эВ и кДж/моль.

Совсем другое соотношение получаем в выигрыше энергии при образовании отрицательно заряженных ионов у фтора и лития (по сравнению с их ионизационными потенциалами):



Сродство к электрону по подгруппам ослабевает сверху вниз и возрастает по периоду слева направо. Наибольшим сродством к электрону обладает атом фтора.

Электроотрицательность. В 1932 г. американским ученым Лайнусом Полингом было введено понятие *электроотрицательности* (ЭО). Электроотрицательность — способность атомов притягивать к себе электроны. ЭО атома зависит от его энергии ионизации и сродства к электрону и теоретически определяется как их сумма:

$$\text{ЭО} = I + E.$$

Например, $\text{ЭО}_\text{F} = 2135 \text{ кДж/моль}$, $\text{ЭО}_\text{Li} = 538 \text{ кДж/моль}$.

ЭО возрастает по периоду слева направо, а по группе — снизу вверх. Пользоваться абсолютными значениями ЭО элементов затруднительно — они большие и неудобны для сравнения. Обычно ЭО лития принимают за единицу и сравнивают с ней ЭО других элементов. Получают простые и удобные для сравнения величины *относительной электроотрицательности элементов* (ОЭО), которую обозначают χ . Наиболее электроотрицательным элементом является фтор.

Понятие электроотрицательности полезно для объяснения свойств химической связи и перераспределения электронной плотности между взаимодействующими атомами.

3.9. Примеры решения заданий

1. Определите количество орбиталей на третьем электронном уровне. Какие это орбитали?

Решение. Для определения количества орбиталей (N) воспользуемся формулой $N = n^2$, где n — номер уровня. $N = 3^2 = 9$. Одна $3s$ -, три $3p$ - и пять $3d$ -орбиталей.

2. Определите, у атома какого элемента электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$. Как объяснить нарушение порядка заполнения орбиталей?

Решение. Чтобы определить, какой это элемент, надо рассчитать его порядковый номер, который равен суммарному числу электронов атома. В данном случае: $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 1 = 21$. Это скандий — d -элемент. Нарушение порядка заполнения орбиталей для d -элементов объясняется принципом наименьшей энергии (по первому правилу Клечковского): в первую очередь заполняется электронами тот подуровень, для которого сумма главного и побочного квантовых чисел ($n + \ell$) будет минимальна. Для $4s$

$$\sum(n + \ell) = 4 + 0 = 4,$$

а для $3d$

$$\sum(n + \ell) = 3 + 2 = 5.$$

Энергетически выгодно заполнить сначала $4s$, а затем лишь $3d$. Поэтому заполнение d -подуровней запаздывает на один период ($3d$ после $4s$, $4d$ после $5s$ и т.д.)

Контрольные вопросы и задания

1. Укажите физический смысл и пределы изменения главного, побочного, магнитного и спинного квантовых чисел.
2. Что такое электронное облако? Какова его плотность? Что такое пространственная орбита? Какие вы знаете формы электронных облаков и какова их ориентация в пространстве?
3. Пользуясь соотношением квантовых чисел, рассчитайте:
 - количество подуровней на четвертом уровне,
 - количество квантовых ячеек на f -подуровне;
 - количество квантовых ячеек на третьем уровне;
 - количество электронов на четвертом уровне.
4. В чем заключается принцип Паули? Как рассчитать максимальную емкость уровней и подуровней?
5. Проиллюстрируйте на примере электронного паспорта атома вольфрама последовательность заполнения уровней и подуровней электронами, принцип наименьшей энергии и два правила Клечковского.
6. Каковы закономерности распределения электронов по квантовым ячейкам? В чем состоит правило Гунда? Напишите электронную формулу атома хрома и распределите электроны по квантовым ячейкам.
7. Что такое проскоки электронов?
8. Напишите электронные формулы Ag, Pb, Cr⁺⁶, Te⁻².
9. Периодическая система Д. И. Менделеева. Периоды. Группы. Построение периодов. Положение s -, p -, d -, f -элементов. Главные и побочные подгруппы. Особенности строения 18-групповой таблицы.

10. В чем состоит смысл номера периода и номера группы периодической таблицы?

11. Приведите примеры полных и неполных электронных аналогов. Укажите их положение в таблице Д. И. Менделеева. В чем проявляется их аналогия?

12. Определите положение металлов и неметаллов в таблице Д. И. Менделеева. Как связаны их свойства с электронной структурой их атомов?

13. Почему хром и сера, ванадий и фосфор расположены в одной группе периодической системы, но в разных подгруппах? Напишите соответствующие им электронные формулы. К каким электронным семействам они относятся? Укажите их минимальные и максимальные степени окисления.

14. Как изменяется радиус атомов элементов в периодах, группах и подгруппах? Почему атом меди имеет меньший радиус, чем атом калия, расположенный в той же группе и в том же периоде?

15. Что означают понятия «потенциал ионизации», «сродство к электрону», «электроотрицательность»? Как изменяются эти свойства у элементов в пределах одного периода и в пределах одной подгруппы?

Тесты

1. Уравнение де Бройля имеет вид:

- 1) $n + \ell = \max$; 2) $\lambda = \frac{h}{mv}$;
3) $n + \ell = \min$; 4) $E = mc^2$.

2. Основателем квантовой механики является:

- 1) М. В. Ломоносов;
2) Ж. Л. Гей-Люссак;
3) Э. Шрёдингер;
4) В. Коссель.

3. Общий запас энергии электрона на уровне характеризует:

- 1) орбитальное квантовое число;
2) главное квантовое число;
3) ионизационный потенциал;
4) сродство к электрону.

4. Орбитальное квантовое число изменяется в пределах:

- 1) $1 - (n - 1)$; 2) $1 - \infty$;
3) $0 - n$; 4) $0 - (n - 1)$.

5. Магнитное квантовое число изменяется в пределах:

- 1) $0 - \ell$; 2) $0 - (\ell - 1)$;
3) $-\ell - (0) - +\ell$; 4) $-\ell - (\ell + 1)$.

6. Укажите электронную формулу иона хлора в степени окисления (-1) :

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;
- 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
- 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$;
- 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

7. Укажите положение элемента в системе Д. И. Менделеева (период, группа и подгруппа), электронная формула которого имеет окончание $...4s^2 3d^8$:

- 1) IV период, VIIIB-подгруппа;
- 2) III период, VIIA-подгруппа;
- 3) IV период, VB-подгруппа;
- 4) IV период, IIA-подгруппа.

8. Неполные электронные аналоги представлены в ряду:

- 1) Li, K, Na; 2) N, V, Nb;
- 3) B, Al, In; 4) P, As, Bi.

9. Наименьшей величиной потенциала ионизации обладает:

- 1) Mg; 2) Si; 3) Be; 4) P.

10. Элементы N, F, B, O, K, Li расположены в порядке увеличения их электроотрицательности в ряду:

- 1) N, O, F, B, Li, K;
- 2) F, B, N, O, Li, K;
- 3) F, O, N, B, Li, K;
- 4) K, Li, B, N, O, F.

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Природа химической связи всегда была центральной проблемой химии. Свойства молекул зависят от их состава и строения, а также от типа химической связи, существующей между атомами, образующими молекулы.

В XIX в., когда для атомов была известна единственная характеристика — масса, предполагалось, что химическая связь возникает за счет гравитационного взаимодействия. На смену гравитационной теории пришла электрохимическая теория Й. Берцелиуса, которая объясняла химическое взаимодействие причинами электростатического взаимодействия разнозаряженных атомов. От этой теории отказались, когда были получены и изучены многие органические соединения. Так, при замещении в ряде органических соединений электроположительного водорода на электроотрицательный хлор нельзя было объяснить закономерного изменения свойств этих соединений.

Большим вкладом в науку явилась теория химического строения А. М. Бутлерова, которая на много лет вперед предопределила успехи в развитии органической химии. Однако сущность природы химической связи оставалась нераскрытой.

Решение вопроса о *природе* химической связи стало возможным после открытия электронного строения атомов, так как это позволило установить фундаментальную роль электронов в образовании химической связи.

4.1. Типы химической связи. Теория образования ионной, ковалентной, полярной связей

Роль отдачи и присоединения электронов в образовании химической связи впервые рассмотрена немецким ученым Вальтером Косселем в 1916 г. В том же году американским ученым Гильбертом Льюисом предложена теория образования химической связи с помощью электронных пар, одновременно принадлежащих двум атомам. На базе работ Косселя и Льюиса развилось современное

учение о химической связи. По современным представлениям *химическая связь имеет электрическую природу*, но осуществляется она по-разному. Различают следующие типы химической связи:

- ковалентная (неполярная и полярная);
- ионная.

Существуют также водородная и металлическая связь (возникает между атомами металлов), объяснения которых отличаются от причин образования ковалентной и ионной связей.

Лайнус Полинг предложил определять тип химической связи на основе знания электроотрицательностей двух атомов, образующих молекулу.

Существует много шкал ОЭО, их значения отличаются, однако характер относительного расположения элементов по величинам ЭО одинаков. Наибольшее распространение получила шкала Полинга. В настоящее время используется таблица, полученная на основе последних данных об электронном строении атомов и их радиусов (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Относительные электроотрицательности элементов

Период	Группы							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
I	H 2,1							He —
II	Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne —
III	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3	Ar —
IV	K 0,8	Ca 1	Ga 1,82	Ge 1,7	As 2	Se 2,4	Br 2,8	Kr —
V	Rb 0,8	Sr 1	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,4	Xe —
VI	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,4	Pb 1,6	Bi 1,7	Po 1,8	At 1,9	Rn —
VII	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1					

У элементов, расположенных в одном периоде, ЭО возрастает слева направо, у элементов, расположенных в одной группе, сверху вниз ЭО уменьшается.

Понятие электроотрицательности полезно для объяснения свойств химической связи и перераспределения электронной плотности между взаимодействующими атомами.

Максимальное значение разности относительных электроотрицательностей (обозначим A) будет для фтора и цезия:

$$A = \chi_F - \chi_{Cs} = 4,0 - 0,7 = 3,3.$$

На рис. 4.1 приведена кривая Полинга, которая позволяет по значению A двух атомов, образующих молекулу, судить о типе химической связи в этой молекуле:

- если $A = 0$ — связь *чисто ковалентная* (H_2 , Cl_2);
- при A от 0 до 1,5 — связь *полярная* (HCl);
- при A от 1,5 до 3,3 — связь *ионная* (CsF , $NaCl$).

Конечно, такое деление по типу химической связи несколько условно.

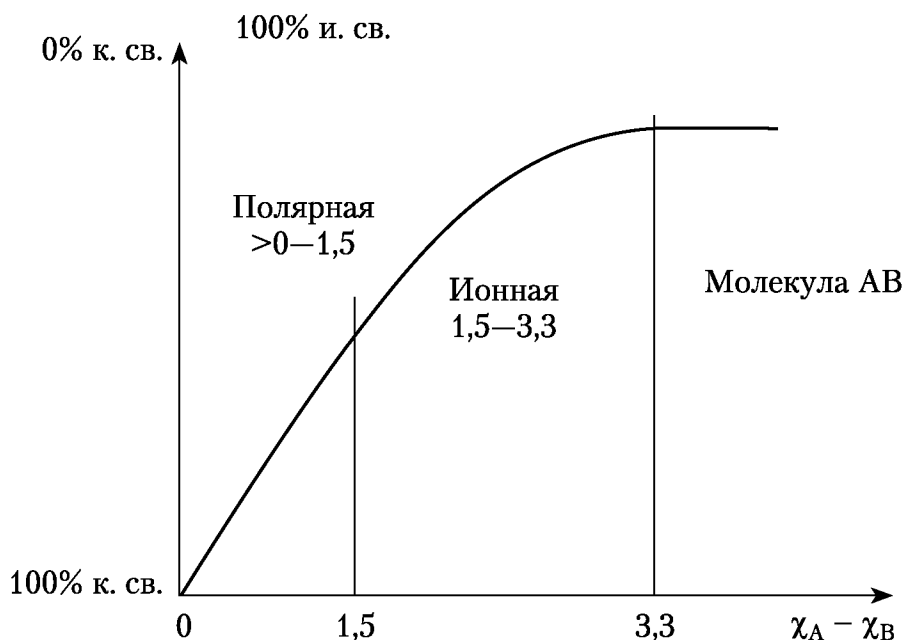
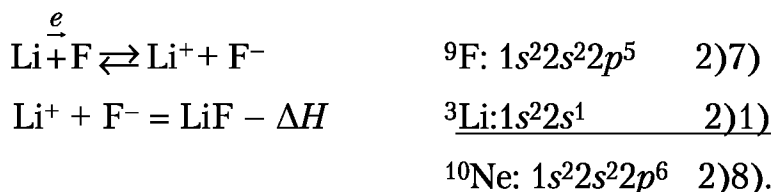


Рис. 4.1. Кривая Полинга

Точка в начале координат отвечает 100%-ной ковалентной связи, которая возникает в молекулах, образованных двумя одинаковыми атомами. Эта точка соответствует значению 0%-ной ионной связи для таких молекул. Далее по оси вверх доля ковалентной связи уменьшается (до 0%), а доля ионной связи возрастает (это область полярных молекул). Со значения A от 1,5 до 3,3 молекула обладает ионной связью. Как видно из кривой, 100%-ной ионной связи не бывает.

Разберем подробнее эти типы связи.

Ионная связь. Рассмотрим возникновение ионной связи на примере образования молекулы фторида лития LiF. Атомы лития и фтора, из которых образована молекула, резко различаются по электроотрицательности: $A = \chi_F - \chi_{Li} = 4,0 - 1 = 3$. Электронная формула фтора — $1s^2 2s^2 2p^5$, число электронов на уровнях — 2 и 7, формула лития — $1s^2 2s^1$, число электронов — 2 и 1. Эти атомы имеют незавершенные энергетические уровни и в идеале стремятся к завершению внешнего уровня до состояния благородного газа неона $1s^2 2s^2 2p^6$ (число электронов 2 и 8).



Литий отдает свой электрон, чтобы иметь «идеальную» оболочку благородного газа, а фтор — принимает. Между ионами Li^+ и F^- возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение с ионной связью.

Теория Косселя, сыгравшая большую роль в начальной стадии развития теории химической связи с точки зрения строения атома, имеет сейчас ограниченное применение. Условие образования устойчивой восьмиэлектронной конфигурации атома благородных газов выполняется не всегда. Большое число образующихся в процессе реакции ионов имеют на внешнем уровне $(8 + n)$, 18 и $(18 + n)$ электронов. Например, двухзарядный ион Zn^{2+} имеет распределение электронов по уровням 2) 8) 18), а аналогичный по заряду ион Mn^{2+} — 2) 8) 8+5). С помощью этой теории нельзя объяснить механизм возникновения молекул элементарных веществ (H_2 , Cl_2 , O_2) и молекул, образующихся из атомов, близких по своим свойствам (SO_2 , ClF_3 и др.).

Наиболее типичные соединения с ионной связью — это твердые неорганические соли (в том числе и комплексные), существующие в виде ионных кристаллов, в которых нет отдельных молекул. На рис. 4.2 представлена кристаллическая решетка NaCl. В кристалле наблюдается правильное периодическое расположение ионов натрия (белые шары) и хлора (серые).

Даже для галогенидов щелочных металлов, образованных из атомов с большой разницей в электроотрицательности, не существует полностью ионной связи. На рис. 4.3 представлено распределение электронной плотности в молекуле Li^+F^- .

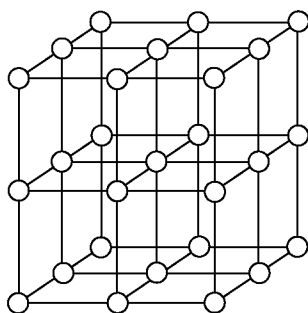


Рис. 4.2. Кристаллическая решетка NaCl

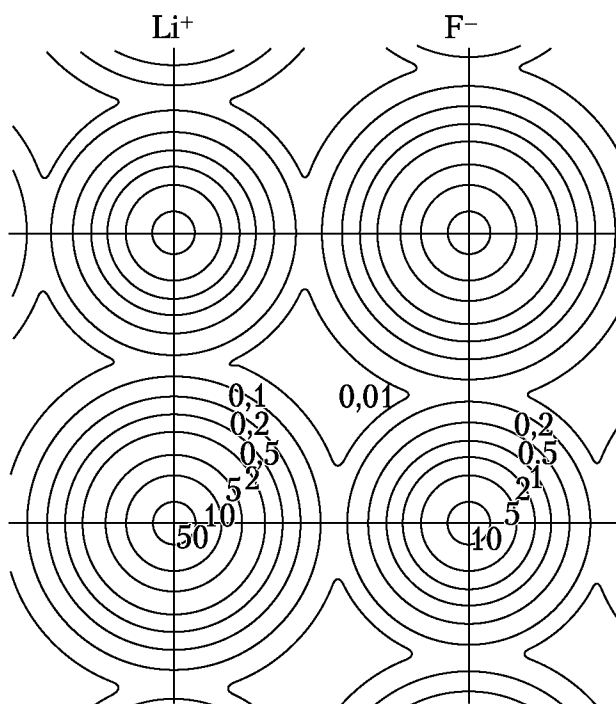


Рис. 4.3. Распределение электронной плотности в кристалле Li^+F^-

На рентгенограмме видно, что между Li и F не существует области, где электронная плотность была бы равна нулю, т.е. даже в этой молекуле связь на 89% — ионная, а на 11% — ковалентная. При образовании ионной связи Li, отдавая электрон, превратился в ион с эффективным зарядом $\text{Li}^{+0,89}$, вместо Li^{+1} .

Ковалентная связь. В 1916 г. Г. Н. Льюис предложил следующий механизм возникновения химической связи из атомов. Химическая связь осуществляется за счет образования общей пары или нескольких пар электронов. Такой вид связи получил название *ковалентной связи*. Так, если встречаются два атома водорода с одним валентным электроном на внешнем уровне у каждого, образуется общая орбиталь, по которой будут двигаться эти два электрона (рис. 4.4).

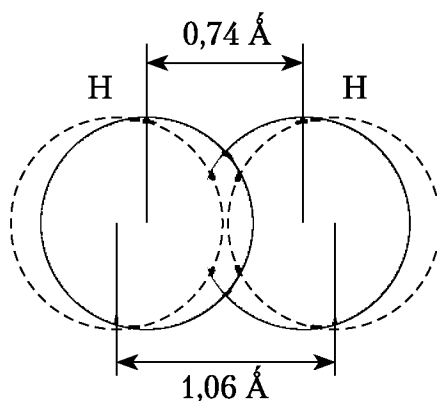


Рис. 4.4. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы водорода

Если бы молекула водорода возникала из атомов по предложенной схеме, расстояние между ядрами должно равняться удвоенному радиусу, т.е. $0,53 \cdot 2 = 1,06 \text{ Å}$.

Со временем экспериментальные исследования показали, что расстояние между ядрами в молекуле H_2 равно $0,74 \text{ Å}$.

В 1927 г. с позиций квантовой механики природу сил в молекуле водорода объяснили немецкие ученые В. Гайтлер и Ф. Лондон. Используя уравнение Шрёдингера, они рассчитали две количественные характеристики связи — энергию и длину связи (расстояние между ядрами в молекуле). Результаты этих расчетов с достаточным приближением совпали с опытными данными и были дополнены выводами о зависимости полученных результатов расчета от направленности спинов электронов взаимодействующих атомов (рис. 4.5).

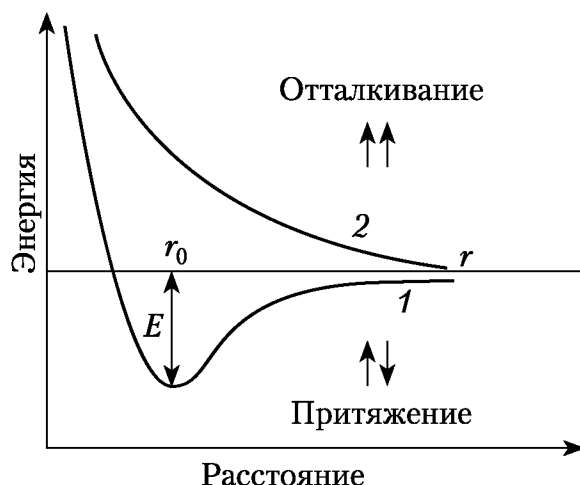


Рис. 4.5. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ядрами:

1 — антипараллельные спины электронов; 2 — параллельные спины

При сближении двух атомов водорода, имеющих параллельные спины (рис. 4.5, кривая 2), энергия непрерывно возрастает и связь между атомами не возникает. При антипараллельных спинах (рис. 4.5, кривая 1) энергия системы сближающихся атомов уменьшается и достигает минимального значения при $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$, что отвечает экспериментальному r_0 для молекулы H_2 . Сближение электронов ближе $0,74 \text{ \AA}$ ведет к возрастанию энергии (проявляются силы отталкивания ядер).

Изменение потенциальной энергии сопровождается изменением плотности электронных облаков, их перекрыванием именно до расстояния между ядрами не ближе $0,74 \text{ \AA}$. В дальнейшем эти идеи применили к многоатомным молекулам.

4.2. Метод валентных связей. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона

Валентность (n) элемента определяется числом непарных электронов, способных к образованию общей пары в химической связи. Рассмотрим валентные возможности элементов II периода в нормальном и возбужденном состояниях, исходя из распределения внешних электронов второго квантового уровня, состоящего из s - и p -подуровней (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Валентные возможности элементов II периода

Элемент	Нормальное состояние						Возбужденное состояние					
	Элек- тронная формула	Внешние поду- ровни				n	Элек- тронная формула	Внешние поду- ровни				n (валент- ные элек- троны)
		s	p					s	p			
Li	$1s^2 2s^1$	↑				1	$1s^2 2s^1$	↑				1 (s^1)
Be	$1s^2 2s^2$	↑↓				0	$1s^2 2s^1 2p^1$	↑	↑			2 ($s^1 p^1$)
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑			1	$1s^2 2s^1 2p^2$	↑	↑	↑		3 ($s^1 p^2$)
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑	↑		2	$1s^2 2s^1 2p^3$	↑	↑	↑	↑	4 ($s^1 p^3$)
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑	↑	↑	3	$1s^2 2s^2 2p^3$	↑↓	↑	↑	↑	3 (p^3)
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑	↑	2	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓	↑↓	↑	↑	2 (p^2)
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1 (p^1)
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Как видно из таблицы, отсутствие у атомов Be и Ne непарных электронов определяет их нулевую валентность в нормальном

состоянии. Это характерно и для других элементов, у которых суммарный спин электронов равен нулю. Нулевая валентность характерна для всех элементов групп IIA, IIB, VIIIA и для палладия.

Возбуждение электронов возможно, если у атома на внешнем уровне имеются свободные ячейки. При возбуждении из одной пары получается два неспаренных электрона, поэтому валентность увеличивается на 2 ед. У фтора единственная возможная валентность — 1, а у хлора (его электронного и химического аналога) — от 1 до 7. Возбуждение электронов у хлора возможно (у него есть свободный *3d*-подуровень), а у фтора эта возможность исключена.

Представления о механизме образования химической связи, выдвинутые Гейтлером и Лондоном, легли в основу *спиновой теории валентности* или метода валентных связей (ВС).

Возможен и другой механизм образования ковалентной связи (рис. 4.6), за счет неподеленных электронных пар атома А (донора) и свободных орбиталей атома В (акцептора).

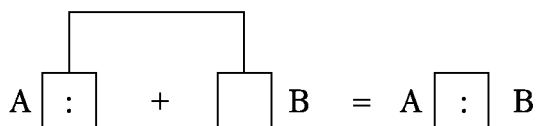
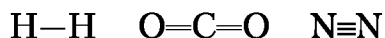


Рис. 4.6. Механизм образования ковалентной связи

Такая связь называется *донорно-акцепторной* и отличается от обычной ковалентной связи только происхождением электронной пары.

Если между атомами образуется одна общая электронная пара, связь будет одинарной, если две или три электронные пары, связь будет двойной или тройной. Обозначаются они так:



4.3. Характеристики химической связи

К характерным свойствам химической связи относятся:

- энергия связи;
- длина связи (межатомное расстояние);
- насыщенность или ненасыщенность;
- направленность связи;
- полярность.

Энергия связи — мера прочности связи. Она определяется количеством энергии, необходимым для разрыва связи. Энергия раз-

рыва связи всегда положительна и измеряется в кДж/моль. Энергия образования связи по абсолютной величине та же, но имеет отрицательный знак. Энергия разрыва связи для молекул Н—Н составляет 431,8, а для Н—Cl — 427,2 кДж/моль.

Для молекул, состоящих более чем из двух атомов, например CH_4 , H_2O , SiCl_4 и др., пользуются понятием о средней энергии химической связи. В молекуле метана CH_4 имеется четыре равноценные связи С—Н, и чтобы их разорвать, необходимо затратить 1649 кДж/моль, следовательно, средняя энергия такой связи равна $1649/4 = 412,25$ кДж/моль. Энергия химических связей имеет значение порядка 400 кДж/моль.

Длина связи (l) — это расстояние между ядрами атомов в молекуле, определяемое экспериментально.

Для приближенной оценки длины связи можно воспользоваться результатами ориентировочного определения размера молекулы. Например, объем молекулы воды:

$$V(\text{H}_2\text{O}) \approx 18/6,024 \cdot 10^{23} \approx 29,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

откуда

$$R(\text{O—H}) \approx \sqrt[3]{29,7 \cdot 10^{-24}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3 \text{ \AA}.$$

Чем меньше межатомное расстояние l (короче связь), тем прочнее молекула.

По главным группам сверху вниз длина связи увеличивается, и энергия связи уменьшается (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Длина и энергия связи

Связь	l , \AA	E , кДж/моль
Н—F	0,917	565,3
Н—Cl	1,275	427,2
Н—Br	1,414	362,7
Н—I	1,609	295,4

Насыщаемость — способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. В образовании молекулы H_2 могут участвовать лишь два электрона с противоположными спинами. Насыщаемость связи — это свойство ковалентной связи, в отличие от электровалентной (ионной) связи. Ионная связь ненасыщаема.

Направленность связи — одно из важнейших свойств ковалентной связи, которое обуславливает пространственную структуру молекул (форму).

4.4. Сигма- и пи-связи. Различные формы молекул

При образовании химической связи возможны различные варианты перекрывания облаков: в направлении осей электронных облаков — σ -связь, перпендикулярно осям — π -связь, при перекрывании всех четырех лепестков d -орбиталей в параллельных плоскостях — δ -связь. На рис. 4.7 представлено участие σ - и π -связей при образовании одинарной (*а*), двойной (*б*) и тройной (*в*) связей в молекулах этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетилена C_2H_2 соответственно. s -Орбитали образуют только σ -связи, p -орбитали — σ - и π -связи, а d -орбитали — σ -, π - и δ -связи.

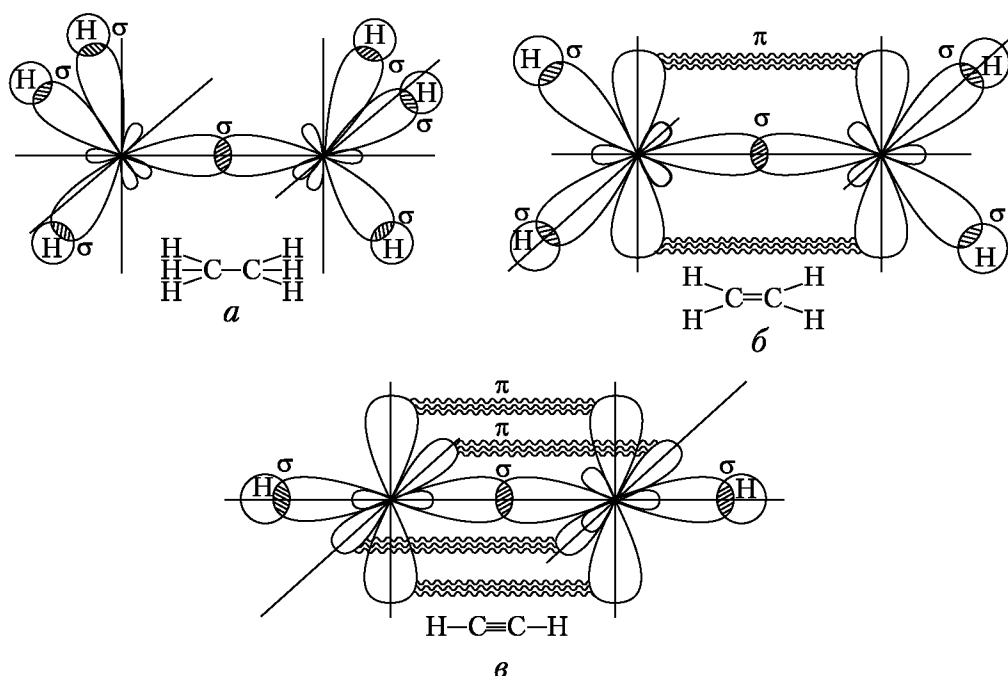


Рис. 4.7. Схема образования кратных связей в молекулах:

а — этана; *б* — этилена; *в* — ацетилена

Эти связи различаются по энергии:

$$E_{\sigma\text{-связи}} > E_{\pi\text{-связи}} > E_{\delta\text{-связи}}.$$

Пример образования тройной связи в молекуле азота представлен на рис 4.8. В образовании химической связи участвует три общих валентных p -электрона, орбитали которых расположены по осям x , y , z . В молекуле N_2 имеется одна σ -связь и две π -связи, значит, связи не равноценны, что следует иметь в виду при условном изображении их как $N \equiv N$. Тройная связь и малая длина связи делают молекулу весьма прочной, энергия связи ее большая (946 кДж/моль).

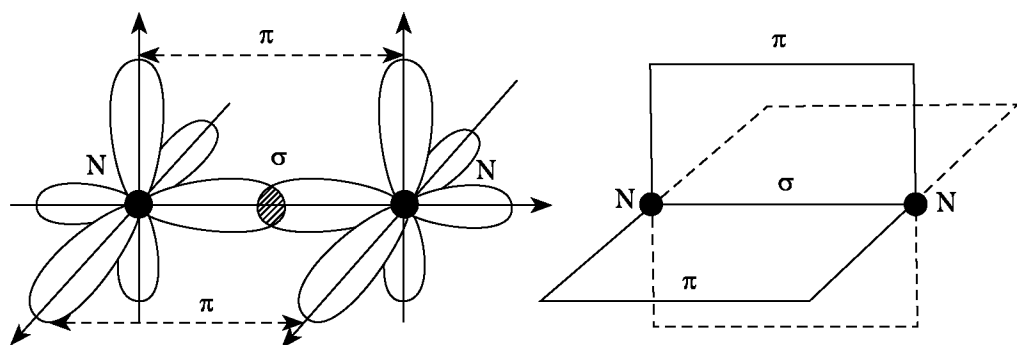


Рис. 4.8. σ - и π -связи в молекуле азота

Рассмотрим направленность и структуру молекул разного типа.

Молекулы типа AA или AB. К этому типу относятся молекулы, образованные двумя одинаковыми или различными атомами, между которыми возникает одна связь. Она может образовываться за счет взаимодействия двух s -электронов, по одному от каждого атома (s^1-s^1), двух p -электронов (p^1-p^1) или двух электронов смешанного типа (s^1-p^1). Как видно из рис. 4.9, а, все молекулы этого типа имеют линейную форму. Линейную форму имеют и молекулы BeCl_2 , ZnBr_2 , CdI_2 , а также CO_2 , CS_2 , HCN , о которых мы будем говорить позже.

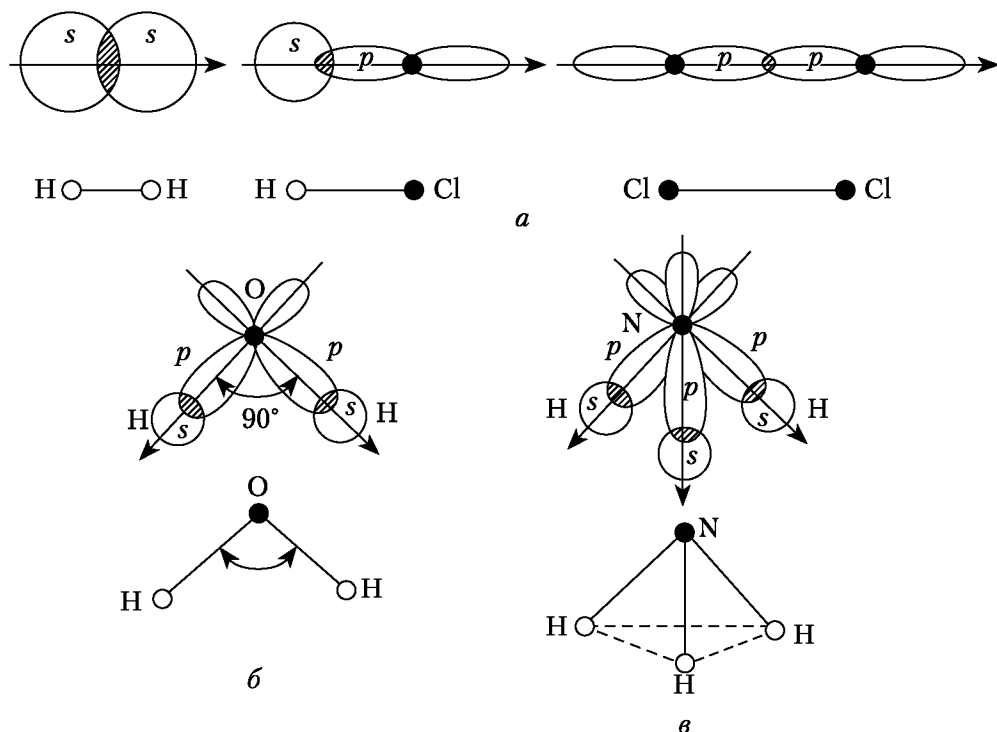


Рис. 4.9. Формы молекул:

а — линейная; б — угловая; в — пирамидальная

Молекулы типа A_2B образуются за счет взаимодействия двух p -электронов атома В и s -электрона атома А. Угловое строение имеют молекулы H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , угол $\alpha \geq 90^\circ$ (рис. 4.9, б).

Молекулы типа AB_3 : NH_3 , PCl_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , PI_3 , $BiCl_3$ имеют форму тригональной пирамиды, угол между связями $\alpha \geq 90^\circ$ (рис. 4.9, в).

Точные значения расстояний между атомами и углов между связями определяют физическими методами:

- электронографией;
- анализом молекулярных спектров;
- рентгеноструктурным анализом.

4.5. Гибридизация электронных орбиталей

В возбужденном состоянии атом бериллия имеет два непарных электрона (s^1 и p^1). Казалось бы, при образовании молекулы $BeCl_2$ одна связь типа $s-p$ должна отличаться от связи типа $p-p$. В действительности обе связи равноценны. Это можно объяснить предположением, что в образовании связей участвуют s - и p -электроны не в чистом состоянии, а в некотором усредненном или *гибридном* (sp - или q^2 -) состоянии.

Как видно из рис. 4.10, два гибридных облака ($sp \rightarrow q^2$) в молекуле $BeCl_2$ располагаются линейно вдоль оси x , форма молекулы линейная, угол — 180° . Три гибридных облака в молекуле BF_3 создают молекулу, имеющую плоскую треугольную форму, угол — 120° , а четыре гибридных облака в молекуле CH_4 формируют тетраэдр с углом, равным $109^\circ 28'$.

Гибридизация при участии орбиталей с неподеленными электронными парами. Оказалось, что конфигурация не всех молекул может быть объяснена рассмотренными выше случаями гибридизации. Так, например, если представить себе, что в молекуле аммиака NH_3 три связи N–H образованы «чистыми» (т.е. негибридизованными) $2p$ -орбиталями азота, молекула должна иметь пирамидальную форму: в вершине пирамиды — атом азота, угол между связями — 90° . Однако экспериментально измеренный угол составляет $\sim 107,8^\circ$ (рис. 4.11, а), что значительно лучше согласуется с тетраэдрической конфигурацией, характерной для sp^3 -гибридизации. Это можно объяснить, если предположить, что в гибридизации принимает участие орбиталь неподеленной (несвязывающей) пары электронов. На рис. 4.11 приведены схемы образования молекул NH_3 и H_2O . У азота есть готовая пара $2s^2$, которая не принимает участия в образовании связи, но искажает форму орбиталей валентных электронов p^3 и сама переходит

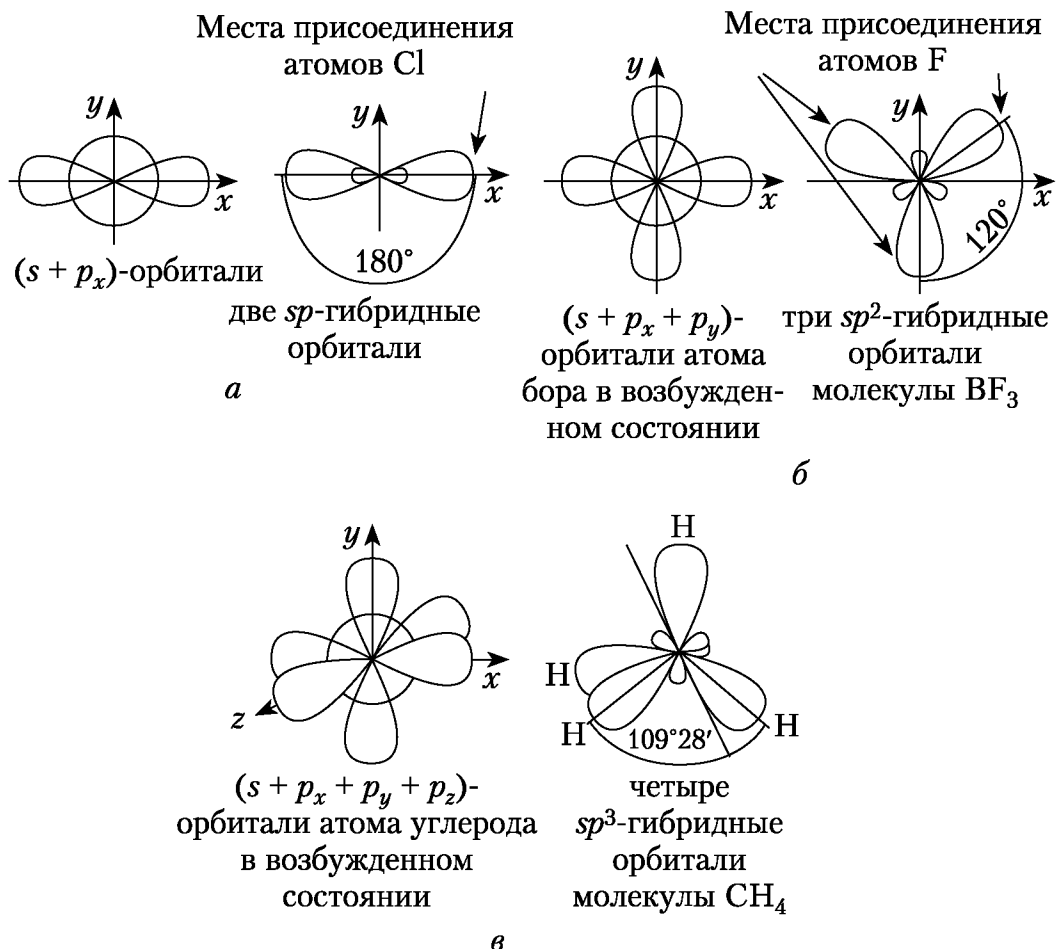


Рис. 4.10. Образование гибридных связей и формы молекул:

a — ($sp \rightarrow q^2$) в молекуле BeCl_2 ; *б* — ($sp^2 \rightarrow q^3$) в молекуле BF_3 , строение плоское треугольное, 120° ; *в* — ($sp^3 \rightarrow q^4$) в молекуле CH_4 , строение — тетраэдр, $\alpha = 109^\circ 28'$

в sp -гибридную орбиталь. Форма молекулы NH_3 треугольная пирамидальная с валентным углом $107,8^\circ$ вместо 90° . В молекуле H_2O две неподделенные пары, не принимая участия в образовании связей с водородом, искажают валентный угол. Форма молекулы H_2O — угловая, валентный угол 105° вместо 90° .

Гибридное состояние энергетически более выгодно и ведет к упрочнению связи. Чтобы гибридное состояние было устойчивым, необходимы:

- энергетическая близость облаков;
- достаточная плотность гибридных облаков (малая длина связи).

Энергетическое различие внешних s - и p -орбиталей по периодам представлено в табл. 4.4.

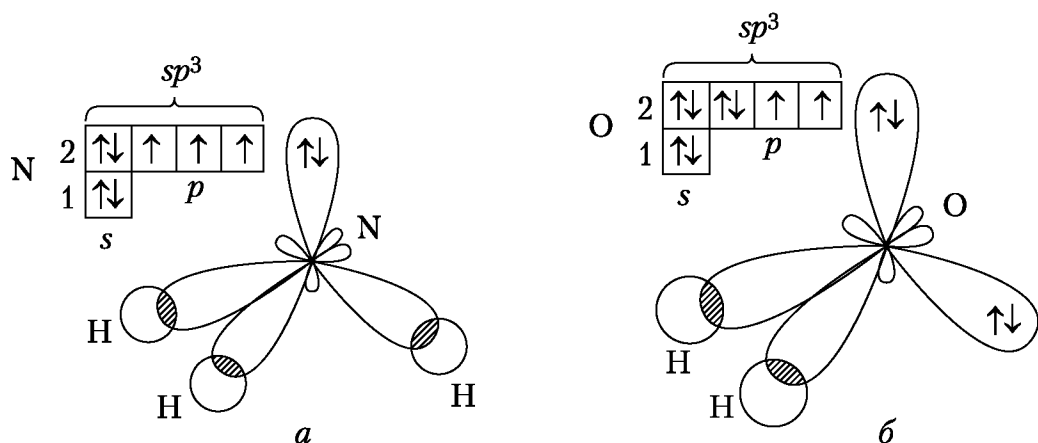


Рис. 4.11. Схема образования молекул:

a — аммиака NH₃; *б* — воды H₂O

Таблица 4.4

**Энергетическое различие, эВ внешних *s*- и *p*-орбиталей
II и III периодов**

Энергетическое различие	Элементы II периода							
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2 <i>s</i> и 2 <i>p</i>	1,9	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8
	Элементы III периода							
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3 <i>s</i> и 3 <i>p</i>	2,1	2,7	5,3	7,0	8,6	10	12,3	13,5

Энергетическое различие между *s*- и *p*-орбиталями по периодам возрастает, что уменьшает возможность возникновения *sp*³-гибридизации.

В ряду SiO₄⁴⁻ → PO₄³⁻ → SO₄²⁻ → ClO₄⁻ уменьшается склонность центрального атома к *sp*³-гибридизации и понижается устойчивость ионов.

Во II периоде, начиная с азота и кислорода значительно увеличивается энергетическая разность между 2*s* и 2*p*, и способность к гибридизации уменьшается (рис. 4.12).

По главным группам сверху вниз (↓) из-за уменьшения плотности гибридизируемых облаков с ростом длины связи (увеличением радиуса) *sp*³-гибридизация центрального атома становится все менее характерной (табл. 4.5).

В табл. 4.6 рассмотрены случаи гибридизации для элементов подгрупп IIA — IVA и формы молекул других групп.

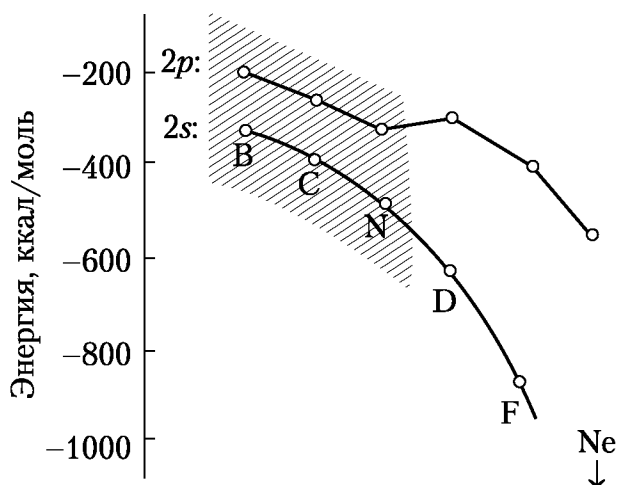


Рис. 4.12. Рост энергетической разности между 2s и 2p во II периоде

Таблица 4.5

Зависимость валентного угла от длины связи

Молекула ЭН ₃	Длина связи	Угол НЭН, °	Энергия $E_{\text{св}}$, кДж	Молекула Н ₂ Э	Угол НЭН, °
NH ₃ ↓	1,01	107	380	H ₂ O ↓	105
PH ₃ ↓	1,42	94	323	H ₂ S ↓	92
AsH ₃ ↓	1,52	92	281	H ₂ Se ↓	91
SbH ₃ ↓	1,70	91	256	H ₂ Te ↓	90

Таблица 4.6

Электроны связи, типы молекул и их форма

Группа	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Валентные \bar{e}	s^1	$sp \rightarrow q^2$	$sp^2 \rightarrow q^3$	$sp^3 \rightarrow q^4$	$(sp^3) p^3$	$((sp^3)) p^2$	$((((sp^3))) p^1$
Тип молекул	AB HF	AB ₂ BeCl ₂	AB ₃ BCl ₃	AB ₄ CH ₄	BH ₃ NH ₃	A ₂ B H ₂ S	AB HI
Форма молекулы, угол между связями	Линейная, 180°	Линейная, 180°	Треугольная, 120°	Тетраэдр, 109°	Треугольная пирамида 90°	Угловая, 90°	Линейная, 180°
Гибридные связи							

Как видно из табл. 4.6, элементы подгрупп IIА, IIIА и IVА обладают «чистой» sp -, sp^2 , sp^3 -гибридизацией, которая определяет форму молекул элементов этих подгрупп. Из элементов подгруппы

VA лишь у молекулы NH_3 имеет место частичная $(sp)^3$ -гибридизация с участием неподеленных пар электронов. У элементов подгруппы VIA (молекула H_2O) доля частичной гибридизации значительно меньше — $((sp^3))$, а для подгруппы VIIA доля гибридизации очень мала и ее можно практически не рассматривать.

При образовании связей s - и p -элементов III и последующих периодов существенное влияние оказывают d - и даже f -орбитали. Они также могут участвовать в гибридизации с s - и p -орбиталями.

Типы гибридизации, характерные для p -элементов, перечислены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Типы гибридизации p -элементов

Период	Гибридизация
II	sp, sp^2, sp^3
III	sp^3, sp^3d, sp^3d^2
IV	sp^3, sp^3d, sp^3d^2
V–VI	sp^3d^2

4.6. Полярность связи и явление поляризации

Полярность связи — свойство ковалентной связи. Она определяется:

- разностью ЭО элементов в молекуле;
- геометрическим строением молекулы.

Если соединяющиеся атомы обладают различной ЭО, то электронное облако смещается из симметричного положения ближе к атому с большей ЭО. Смещение электронного облака называется *поляризацией*.

В результате односторонней поляризации в молекуле HCl электронная плотность возле ядра хлора выше, чем около ядра водорода

Из-за односторонней поляризации центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, между ними возникает некоторое расстояние l . Такие молекулы называются полярными, или диполями, а связь будет полярной.

Расстояние между «центрами тяжести» положительных и отрицательных зарядов в молекуле называется длиной диполя. Постоянный дипольный момент равен

$$\mu = el,$$

где e — заряд элементарного электрического заряда; l — длина диполя.

Полярность (дипольный момент) молекул определяется не только полярностью связи, но и геометрией молекул. Для многоатомных молекул он равен векторной сумме дипольных моментов отдельных связей. Например, молекула воды имеет угловую конфигурацию, сумма дипольных моментов связей не равна нулю и молекула полярна, а молекула диоксида углерода имеет симметричную линейную конфигурацию, сумма дипольных моментов связей равна нулю и молекула неполярна (рис. 4.13).

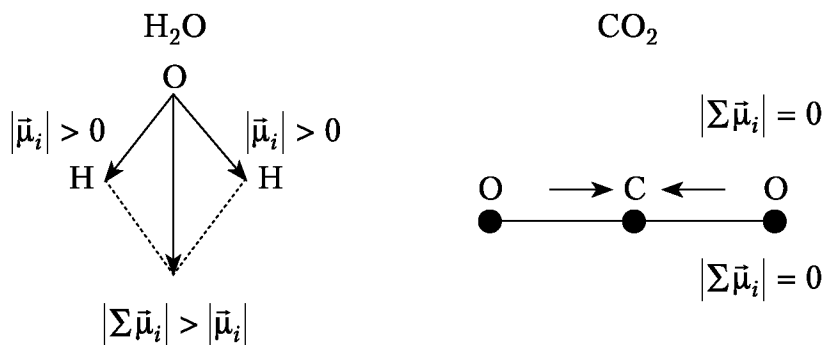


Рис. 4.13. Геометрическое сложение дипольных моментов в молекулах H₂O и CO₂

Если поместить неполярную молекулу в электрическое поле, она превратится в полярную (с определенным дипольным моментом). Под действием поля «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов расходятся, и возникает индуцированный или наведенный электрический момент диполя, который существует, пока будет действовать электрическое поле. При снятии поля молекула станет опять неполярной. Полярная молекула в электрическом поле увеличит свой дипольный момент (рис. 4.14).

Способность молекул (и отдельных связей) поляризоваться под действием внешнего электрического поля называют *поляризуемостью*.

Полярная связь — разновидность ковалентной связи, претерпевшей незначительную одностороннюю поляризацию. Поляризация может происходить и под влиянием поля, создаваемого при близившейся полярной молекулой.

При предельной поляризации (у соединяющихся атомов очень большая разность относительных электроотрицательностей) связующее электронное облако переходит полностью к атому с наи-

большей относительной электроотрицательностью и полярная ковалентная связь становится ионной.

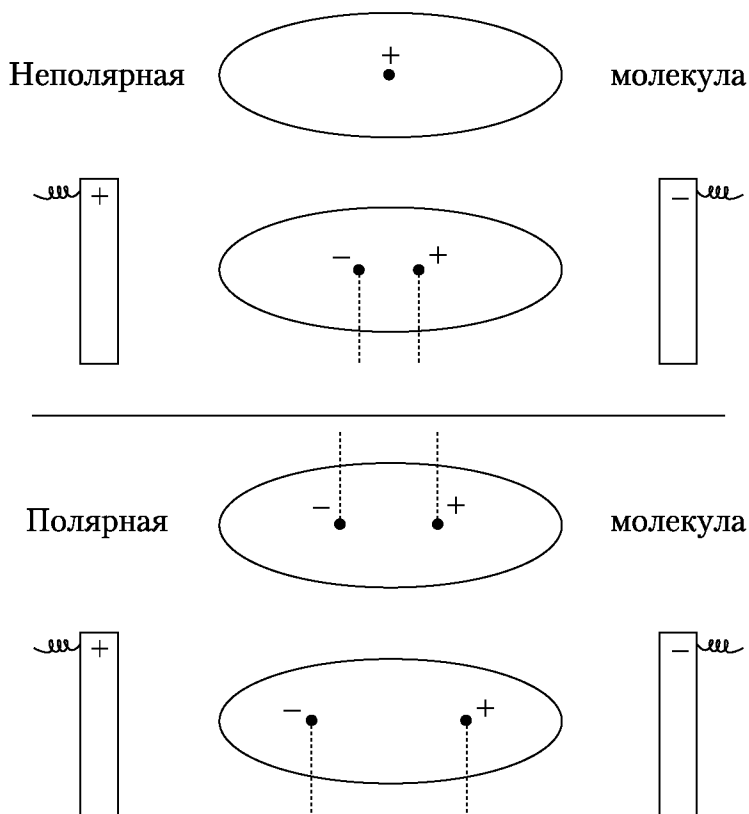


Рис. 4.14. Индуцирование молекул внешним электрическим полем

В настоящее время останавливаются на выводе: природа химической связи едина, принципиального различия в механизме возникновения ковалентной, полярной и ионной связи нет. Эти виды связи отличаются степенью поляризации электронного облака молекулы.

4.7. Примеры решения задач

1. Перечислите основные характеристики химической связи.

Решение. К главным характеристикам химической связи относятся: 1) энергия связи; 2) длина; 3) направленность; 4) насыщаемость или ненасыщаемость; 5) полярность.

2. Перечислите виды гибридизации для элементов II периода.

Решение. Для возникновения энергетически более выгодного гибридного состояния в молекулах необходимы малая разность в энергии s - и p -орбиталей валентных электронов и малая длина

связи (она увеличивается с ростом номера периода). Энергетическое различие для s - и p - орбиталей у элементов II периода невелико и только начиная с азота и кислорода эта разность увеличивается и способность к гибридизации уменьшается. Для элементов II периода имеет место: sp -гибридизация (например, молекула BeCl_2), sp^2 -гибридизация (BCl_3) и sp^3 -гибридизация (CCl_4).

3. Из перечня молекул: H_2 , HCl , O_2 , H_2S укажите молекулу, в которой есть π -связи.

Решение. π -Связи возникают при образовании кратных связей, поскольку они менее энергетически выгодны, чем σ -связи. Только в молекуле O_2 двукратная связь — одна σ - и одна π -связь. В остальных молекулах однократные σ -связи.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие типы химической связи вы знаете?
2. Какими свойствами характеризуется связь?
3. Укажите условия образования ковалентной и ионной связей.
4. Пользуясь таблицей величин относительной электроотрицательности, вычислите их разность для связей: $\text{K}-\text{Cl}$, $\text{Ca}-\text{Cl}$, $\text{Fe}-\text{Cl}$, $\text{Ge}-\text{Cl}$. Какая из них характеризуется наибольшей степенью ковалентности?
5. Укажите условия образования полярной и неполярной связей и приведите примеры молекул с таким типом связи.
6. Вычислите разность относительных электроотрицательностей атомов для связей $\text{H}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{As}$. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится $\text{As}(\text{OH})_3$?
7. Какой параметр используется для количественной оценки полярности связи в молекуле?
8. Как изменяется длина связи в ряду: $\text{N}-\text{H}$, $\text{P}-\text{H}$, $\text{As}-\text{H}$, $\text{Sb}-\text{H}$?
9. Чем характеризуются σ - и π -ковалентные связи?
10. Чем характеризуется направленность ковалентной связи?
11. Какие вы знаете типы гибридизации связи и какая им соответствует форма молекул? Приведите примеры.
12. Какова пространственная структура молекул CO_2 и CS_2 , дипольные моменты которых равны нулю? Каким типом гибридизации описываются эти молекулы?
13. Можно ли предположить, что молекула SO_2 обладает линейной структурой, учитывая ее полярный характер связи ($\mu = 1,6 \text{ Д}$)?
14. Определите тип гибридизации электронных облаков атома Ti в молекуле TiF_4 .
15. Как изменяется валентный угол между связями:
 - а) в молекулах $\text{H}_2\text{Э}$, где Э : O , S , Se , Te ;
 - б) в молекулах ЭH_3 , где Э : N , P , As , Bi ?Объясните причину такого характера изменения.

Тесты

1. Что является мерой полярности молекул:

- 1) энергия ионизации атомов;
- 2) энергия сродства к электрону;
- 3) дипольный момент молекулы;
- 4) энергия связи?

2. Укажите, какая из следующих молекул описывается sp^3 -гибридизацией:

- 1) CH_4 ; 2) AsH_3 ; 3) VH_3 ; 4) BeH_2 ; 5) C_2H_4 .

3. Укажите, в каком из следующих соединений проявляется бóльшая доля ионной связи:

- 1) OF_2 ; 2) BeF_2 ; 3) CF_4 ; 4) BF_3 ; 5) NF_3 .

4. Какой из следующих элементов может проявлять валентность, равную только единице:

- 1) Cl; 2) Br; 3) F; 4) I; 5) At?

5. В какой из молекул угол между валентными связями минимален:

- 1) NH_3 ; 2) PH_3 ; 3) AsH_3 ; 4) SbH_3 ; 5) BiH_3 ?

6. Расположите связи в порядке возрастания их длины:

- а) $H-Br$; б) $H-I$; в) $H-F$; г) $H-Cl$;
1) а, б, в, г; 2) б, а, в, г; 3) в, г, а, б; 4) г, в, а, б; 5) г, а, б, в.

7. Укажите молекулу, дипольный момент которой равен нулю:

- 1) H_2S ; 2) PCl_3 ; 3) BCl_3 ; 4) PH_3 ; 5) $SiCl_2$.

8. Укажите молекулу, угол между связями в которой равен 90° :

- 1) H_2O ; 2) SCl_6 ; 3) $AsCl_3$; 4) $BeCl_2$; 5) PCl_3 .

9. Укажите молекулу, образование связей в которой описывается sp -гибридизацией:

- 1) C_2H_4 ; 2) CH_4 ; 3) PH_3 ; 4) H_2S ; 5) CO_2 .

10. Укажите связь, обладающую большей степенью ионности:

- 1) $Na-O$; 2) $Na-Cl$; 3) $Na-S$; 4) $Na-F$; 5) $Na-I$.

Глава 5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительные реакции следует отнести к наиболее распространенным химическим процессам, имеющим большое теоретическое и практическое значение.

5.1. Основные понятия теории окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов.

Степень окисления (или окислительное число) — это заряд атома, вычисленный исходя из электронейтральности молекул и условного предположения, что все связи в молекуле являются ионными.

Следует различать понятия «валентность» и «степень окисления». Валентность определяется числом электронных пар, принимающих участие в образовании связей. Степень окисления — тот заряд, который возник бы на атоме, если бы все связи в молекуле были ионными. Степень окисления, в отличие от валентности, характеризуется не только абсолютной величиной, но и знаком при этой величине, и обозначается арабскими (иногда римскими) цифрами с предшествующими знаками «+» или «-».

Например, в соединениях Cl_2 и HCl валентность хлора равна 1, а степени окисления 0 и -1 , в соединениях O_2 , H_2O и H_2O_2 валентность кислорода равна 2, а степени окисления 0, -2 , -1 , в соединениях C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 валентность углерода равна 4, а степени окисления соответственно -3 , -2 , $+4$.

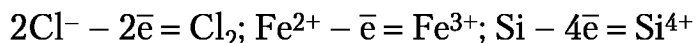
Таким же образом, но со знаком после цифры, обозначаются заряды ионов. Например:

— Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} — обозначение заряда ионов;

— $\text{Zn}^{+2}\text{Cl}_2^{-1}$, $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{K}_2^{+1}\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2}$ — обозначение степени окисления.

Величины валентности, заряда иона и степени окисления могли бы совпадать только для соединений со 100%-ной ионной связью.

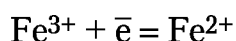
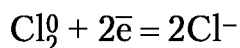
Окисление — процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом:



При этом степень окисления атома повышается.

Атом, молекула или ион, отдающие электроны, называются восстановителями. При этом они сами окисляются.

Восстановление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом:



При этом степень окисления атома понижается.

Атом, молекула или ион, принимающие электроны, называются окислителями. При этом они сами восстанавливаются.

Окисление и восстановление — процессы сопряженные.

Окислители и восстановители. Мерой окислительной способности элементов является величина энергии сродства к электрону и электроотрицательность атомов. Чем больше энергия сродства к электрону и электроотрицательность атома, тем более сильным окислителем он является. Сильными окислителями являются неметаллы (самый сильный из них — фтор). Мерой восстановительной способности элементов является величина потенциала ионизации. Чем меньше потенциал ионизации атома (меньше энергия отрыва электрона от атома), тем более сильным восстановителем является атом. Наиболее сильными восстановителями являются металлы, самый сильный из них — цезий (так как франций — радиоактивный, короткоживущий элемент).

Металлы в ОВР всегда выполняют роль восстановителей, а неметаллы (кроме фтора) могут быть и окислителями, и восстановителями, в зависимости от их относительной электроотрицательности.

Анализ электронного строения атомов в различных степенях окисления позволяет сделать следующие выводы:

1) элементы в высшей степени окисления способны только принимать электроны, поэтому они выполняют функцию только окислителей;

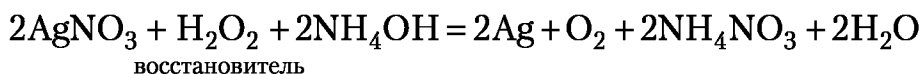
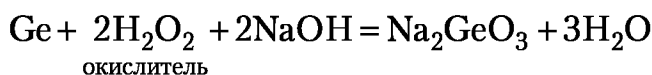
2) элементы в низшей степени окисления могут только отдавать электроны, они выполняют функцию только восстановителей;

3) элементы в промежуточной степени окисления могут быть как восстановителями, так и окислителями в зависимости от условий проведения реакции, например:

N ⁻³	N ⁰	N ⁺³	N ⁺⁵
только восстановитель	и окислители, и восстановители		только окислитель

Так, H₂S и NH₃ — восстановители, H₂SO₄ и HNO₃ — окислители, H₂SO₃, HNO₂ и их соли могут быть и окислителями, и восстановителями.

Пероксид водорода, содержащий кислород в промежуточной степени окисления и являющийся компонентом многих травителей, может выполнять двойственную функцию. Например:



Понятие об окислительно-восстановительном эквиваленте. Окислитель и восстановитель всегда реагируют между собой в количествах, пропорциональных их окислительно-восстановительным эквивалентам.

Эквивалентом окислителя или восстановителя называется такое количество вещества, которое соответствует одному присоединенному или отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить эквивалент окислителя или восстановителя, надо его молярную массу M разделить на число электронов, присоединенных или отданных одной молекулой окислителя или восстановителя:

$$\mathcal{E} = M/n.$$

Величина эквивалента окислителя или восстановителя зависит от конкретных условий проведения каждой реакции. Так, окислительный эквивалент KMnO₄ в кислой (Э₁), нейтральной (Э₂) и щелочной (Э₃) средах соответственно равен:

$$\mathcal{E}_1(\text{KMnO}_4) = M / 5 = 31,6;$$

$$\mathcal{E}_2(\text{KMnO}_4) = M / 3 = 52,7;$$

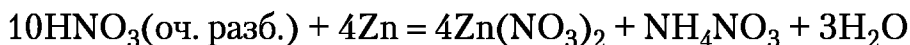
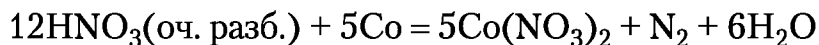
$$\mathcal{E}_3(\text{KMnO}_4) = M / 1 = 158.$$

Это понятие используется для количественных расчетов при проведении окислительно-восстановительных реакций.

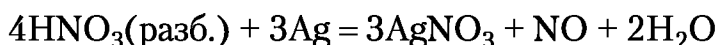
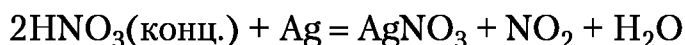
5.1.1. Факторы, влияющие на протекание ОВР

На скорость протекания и на продукты ОВР влияют:

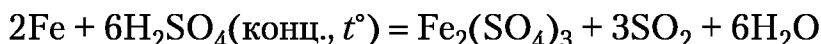
а) *природа взаимодействующих веществ*



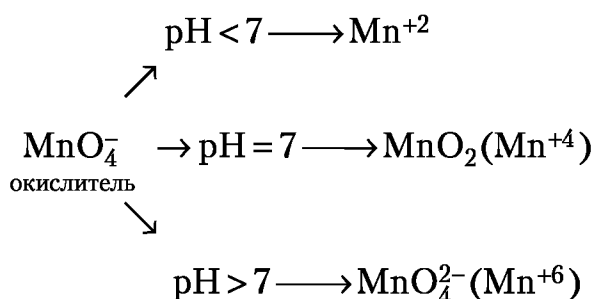
б) *концентрация реагентов*



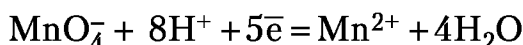
в) *температура*



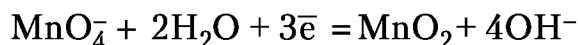
г) *реакция среды*. В зависимости от реакции среды может измениться характер протекания процесса между одними и теми же веществами. Известно, например, что перманганат-ион является сильным окислителем, но его окислительные свойства зависят от рН среды, о чем свидетельствует приведенная ниже схема:



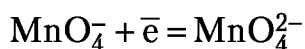
Наибольшую окислительную активность ион MnO_4^- проявляет в кислой среде, восстанавливаясь до Mn^{2+} :



меньшую — в нейтральной или слабощелочной среде, восстанавливаясь до MnO_2 :

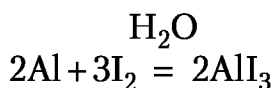


наименьшую — в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до MnO_4^{2-} (Mn^{+6}):



Эти различия объясняются тем, что в кислой среде ион H^+ внедряется в анионы MnO_4^- , вызывая ослабление связи между марганцем и кислородом, и способствует усилению действия восстановителя. В нейтральной среде концентрация ионов H^+ гораздо меньше, чем в кислой среде, поэтому ионы MnO_4^- подвергаются деформации в меньшей степени. В сильнощелочной среде ионы OH^- даже несколько упрочняют связь $\text{Mn}-\text{O}$, что значительно ослабляет действие восстановителя;

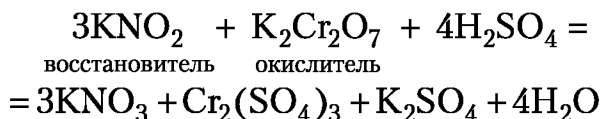
д) *катализаторы*. Некоторые реакции протекают только с участием катализатора. Например, смесь порошков металлического алюминия и иода может долго храниться в сухой атмосфере, но в присутствии воды реакция протекает очень быстро с выделением тепла:



5.1.2. Классификация ОВР

Различают три основных типа ОВР.

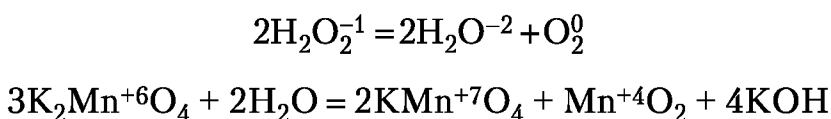
1. Реакции межмолекулярного окисления–восстановления (окислитель и восстановитель — различные вещества):



2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления (атомы окислителя и восстановителя находятся в одной молекуле.):



3. Реакции самоокисления-самовосстановления или диспропорционирования (один и тот же элемент и понижает, и повышает свою степень окисления, т.е. сам себя окисляет и сам себя восстанавливает):



5.1.3. Составление уравнений ОВР

При составлении уравнений ОВР используются методы *электронного и ионно-электронного баланса*, которые основаны на том,

что количество электронов, отданных восстановителем, равно количеству электронов, принятых окислителем.

Метод электронного баланса используется для расстановки коэффициентов в реакциях термического синтеза или разложения. При этом учитывается изменение степени окисления атомов элементов при их обмене электронами.

Метод ионно-электронного баланса используется при составлении уравнений реакций, протекающих в растворах. При этом учитывается, что обмен электронами происходит при столкновении ионов или молекул. При этом может изменяться не только заряд, но и состав частиц.

Например, переходы



и т.п. сопровождаются потерей или присоединением не только электронов, но и атомов кислорода или водорода.

Такие взаимные переходы возможны только с участием частиц среды, присутствующих в растворах. В кислой среде — это H^+ (акцептор кислорода) и H_2O (донор кислорода), в нейтральной — H_2O (и донор, и акцептор кислорода), в щелочной — OH^- (донор кислорода) и H_2O (акцептор кислорода). Необходимо учитывать, что в кислой среде не могут получаться группы OH^- , так как $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, равно как в щелочной среде не могут получаться ионы H^+ . В нейтральной среде могут получаться ионы как H^+ , так и OH^- , которые в конечном итоге нейтрализуют друг друга (см. табл. 5.1).

Таблица 5.1

Участие частиц среды в переносе кислорода в ОВР

рН среды	Акцептор кислорода	Донор кислорода	Схема процесса
рН < 7	H^+	H_2O	$2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[-\text{O}^{2-}]{+\text{O}^{2-}} \text{H}_2\text{O}$
рН > 7	H_2O	OH^-	$2\text{OH}^- \xrightleftharpoons[+\text{O}^{2-}]{-\text{O}^{2-}} \text{H}_2\text{O}$
рН = 7	H_2O	H_2O	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{+\text{O}^{2-}} 2\text{OH}^-$
			$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{O}^{2-}} 2\text{H}^+$

При составлении ионно-электронного баланса применяются правила написания ионных уравнений:

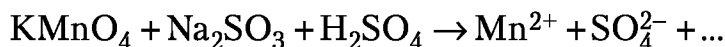
— сильные электролиты записываются в ионной форме, слабые — в виде молекул;

— количество атомов элементов так же, как и сумма зарядов в левой и правой частях уравнения, должно быть одинаково.

Сумма зарядов ионов в обеих частях уравнивается с помощью присоединения или отдачи электронов.

Рассмотрим примеры реакций, протекающих в разных средах.

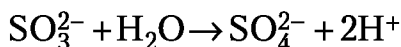
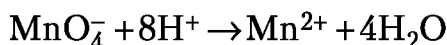
1. Кислая среда



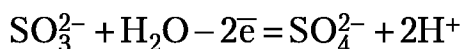
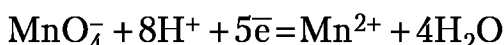
1. Определяем степени окисления элементов, находим окислитель, восстановитель и pH среды: $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ — окислитель, $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ — восстановитель, H_2SO_4 — среда кислая ($\text{pH} < 7$).

2. Составляем полуреакции:

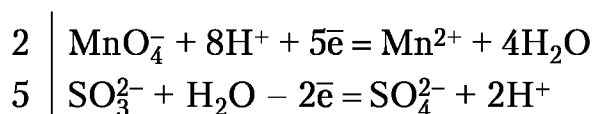
а) сначала уравниваем число атомов элементов левой и правой частей полуреакций, используя частицы среды:



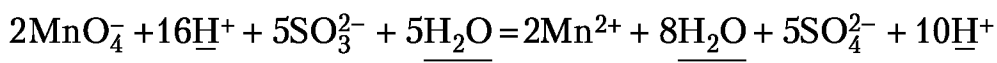
б) затем уравниваем заряды левой и правой частей полуреакций, используя переходы электронов:



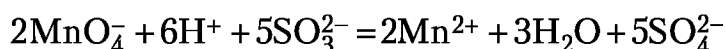
в) находим коэффициенты, исходя из того, что количество электронов, отданных восстановителем, равно количеству электронов, принятых окислителем:



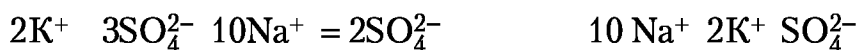
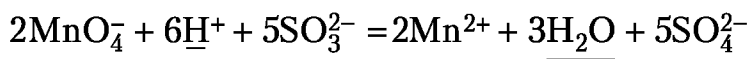
3. Суммируем две полуреакции с учетом коэффициентов и получаем сокращенное ионное уравнение (подобные члены выделены подчеркиванием):



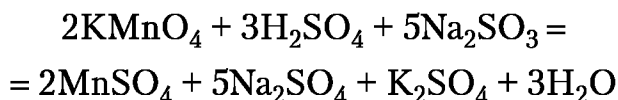
Сокращаем подобные члены:



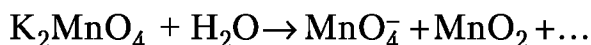
4. Дописываем ионы, не принимающие участие в окислительно-восстановительном процессе, с учетом компенсации заряда:



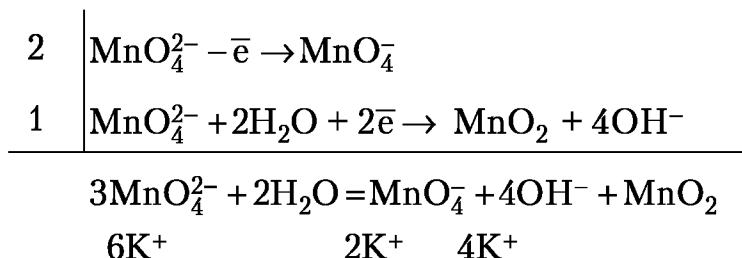
5. Составляем молекулярное уравнение реакции:



2. Нейтральная среда



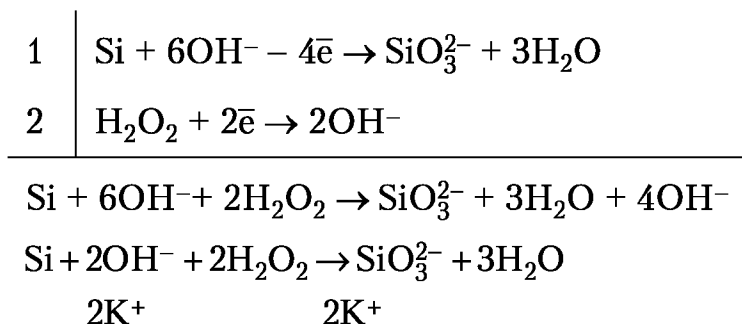
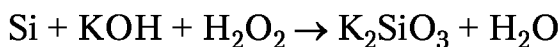
Ион MnO_4^{2-} , содержащий марганец в промежуточной степени окисления Mn^{+6} , в данной реакции выполняет функцию и окислителя, и восстановителя:



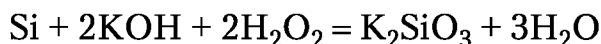
Запишем молекулярное уравнение реакции:



3. Щелочная среда



Запишем молекулярное уравнение реакции:



5.2. Электрохимические процессы

Электрохимические процессы находят широкое применение как в технике, так и во многих технологических процессах. Например:

- получение органических и неорганических веществ путем электролиза: H_2 , Cl_2 , NaOH , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 и др. (электросинтез);
- получение и очистка легких металлов (стоящих в ряду напряжения до Al);
- гальванотехника — получение пленочных покрытий металлами (Au , Ag , Cr , Ni , Cu , Cd и др.) и различными сплавами (латунь, магнитные сплавы для вычислительной техники);
- легирование металлов и полупроводников;
- травление и полировка металлов и полупроводников и др.

В основе электрохимических процессов лежит взаимное превращение химической и электрической энергии. Например, в гальванических элементах энергия химической реакции превращается в электрическую энергию, а в электролизерах, наоборот, под действием электрического тока протекают химические реакции. При эксплуатации, а также в процессе изготовления различных приборов часто возникают благоприятные условия (контакт разнородных материалов, повышенная влажность и т.п.) для протекания процессов коррозии, что приводит к потере работоспособности приборов. Для понимания сущности электрохимических процессов рассмотрим основные теоретические вопросы электрохимии.

5.2.1. Типы электродов. Электродные потенциалы.

Уравнение Нернста

Электроды первого рода. Системы, состоящие из металла, находящегося в контакте с раствором своих ионов, называются обратимыми электродами *первого рода* и обозначаются Me^{n+}/Me , например Zn^{2+}/Zn или Cu^{2+}/Cu . Такие электроды обратимы по катиону.



Возникновение потенциала на границе раздела металл — раствор его соли. При контакте металлов с растворами их солей на границе раздела металл — раствор возникает двойной электрический слой. При этом возможны два случая.

1. Химически активные металлы (например, Zn , Fe , Ni) при контакте с полярными молекулами воды образуют гидратированные ионы $\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, которые переходят в раствор, т.е. происходит частичное растворение металла. При этом металл заряжа-

ется отрицательно за счет избытка электронов, остающихся на его поверхности, а раствор — положительно за счет перехода в него положительно заряженных гидратированных ионов. Например, при контакте цинковой пластинки с раствором ZnSO_4 протекает процесс, суть которого условно записывается как $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$. (рис. 5.1, а).

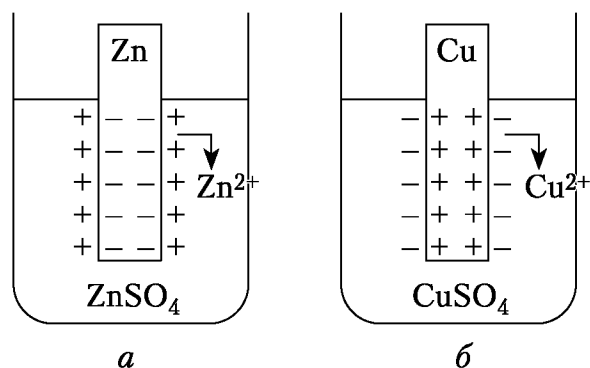
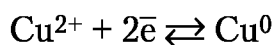


Рис. 5.1. Возникновение потенциала на границе раздела:

- а — активный металл (Zn) — раствор ионов (Zn^{2+});
б — малоактивный металл (Cu) — раствор ионов (Cu^{2+})

2. При контакте малоактивных металлов (Cu, Ag, Au и т.д.) с растворами солей происходит осаждение (адсорбция) ионов металла на пластине, которая при этом заряжается положительно, а оставшиеся в растворе избыточные анионы создают у поверхности пластины отрицательный заряд. Так происходит, например, при контакте медной пластины с раствором CuSO_4 (рис. 5.1, б)¹:

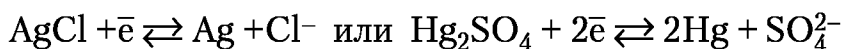


В обоих случаях образуется двойной электрический слой — две области объемного заряда разного знака, расположенные по обе стороны границы раздела фаз. При определенной напряженности электрического поля в двойном электрическом слое устанавливается *динамическое равновесие* между количеством ионов, поступающих в раствор и возвращающихся обратно на поверхность металла (в случае активного металла), и, наоборот, между количеством ионов, адсорбирующихся на поверхности металла и возвращающихся в раствор (в случае неактивных металлов). Разность потенциалов ϕ , возникающая на границе раздела между металлом и раствором его соли, называется *электродным потенциалом*.

¹ В действительности строение двойного слоя сложнее, чем показано на рис. 5.1.

Электроды второго рода — системы, состоящие из металла, покрытого слоем нерастворимого соединения этого металла, и помещенные в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этого соединения. Например, хлоридсеребряный электрод: $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-$; каломельный электрод: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$; сульфат-ртутный электрод: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$.

Такие электроды обратимы по аниону:



Окислительно-восстановительные электроды — системы, состоящие из инертного металла (обычно платины), помещенного в раствор, содержащий ионы одного и того же элемента в разной степени окисления. При этом ион (молекула), содержащий элемент в большей степени окисления, называется *окисленной формой*, а ион (молекула), содержащий элемент в меньшей степени окисления, — *формой восстановленной*. Например: $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

Электродные потенциалы. Разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз, называется электродным потенциалом и обозначается $\varphi_{\text{Ок/Вос}}$, где Ок — окисленная форма, Вос — восстановленная форма. Например, для электродов первого рода $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ или $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов и температуры и выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi_{\text{Ок/Вос}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]},$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал, характеризующий природу электрода; R — универсальная газовая постоянная (8,32 Дж/моль·К); T — абсолютная температура, К; F — число Фарадея (96 500 Кл/моль); n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $[\text{Ок}]$ и $[\text{Вос}]$ — молярные концентрации окисленной и восстановленной форм.

Для определения потенциала электродов первого рода используется уравнение:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi_{\text{Ок/Вос}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C (\text{Me}^{n+}),$$

где

$$0,059 = \frac{2,3RT}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,32 \cdot 298}{96\,500}.$$

Например, для цинкового электрода:

$$\varphi_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = \varphi_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Zn}^{2+}).$$

При $C(\text{Me}^{n+}) = 1$ моль/л $\varphi_{\text{Ок/Red}} = \varphi_{\text{Ок/Вос}}^0$, т.е. φ^0 — стандартный электродный потенциал, характеризующий природу электрода, — это потенциал электрода, возникающий при концентрации потенциалобразующих ионов, равной 1 моль/л.

5.2.2. Измерение стандартных электродных потенциалов. Водородный электрод. Ряд напряжений металлов

Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Измеряют разность потенциалов между данным электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения используют водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю (рис. 5.2).

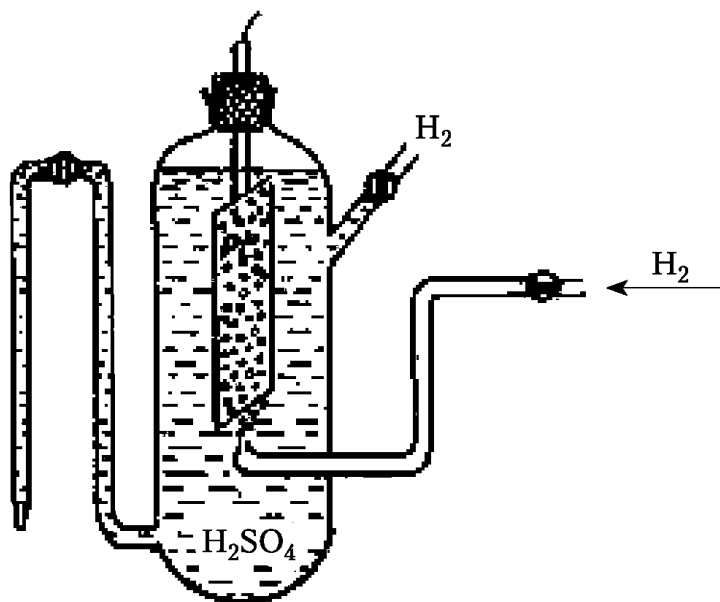


Рис. 5.2. Водородный электрод

Этот электрод состоит из платиновой пластины, покрытой слоем губчатой платины с сильно развитой поверхностью (платиновая чернь), которую погружают в раствор H_2SO_4 с активностью ионов водорода, равной единице. При этом через раствор пропускают газообразный H_2 под давлением 1 атм, который адсорбируется платиной. Платина катализирует процесс перехода водорода в атомарное состояние $\text{H}_2 = 2\text{H}$, и на границе раздела с раствором серной кислоты возникает контактная разность потенциалов

за счет образования пары $\text{H} \mid \text{H}^+$, потенциал которой принят равным нулю ($\varphi^0_{\text{H}^+/\text{H}} = 0$).

Водородный электрод обозначается двояко: $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid 2\text{H}^+$ или $\text{Pt}, \text{H} \mid \text{H}^+$, и на нем может протекать обратимый процесс $\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+$ или $2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2$.

При измерении электродных потенциалов металлов собирают систему по типу гальванических элементов. Она состоит из водородного электрода и электрода на основе металла, потенциал которого нужно измерить. Оба электрода соединены во внешней (проводником и измерительным прибором) и внутренней (электролитическим мостиком или полупроницаемой перегородкой) цепях в единую замкнутую систему (рис. 5.3). Схему такой системы для измерения стандартного электродного потенциала малоактивного металла можно представить так: $(-) \text{Pt}, \text{H}_2 \mid 2\text{H}^+ \parallel \text{Me}^{n+} \mid \text{Me} (+)$

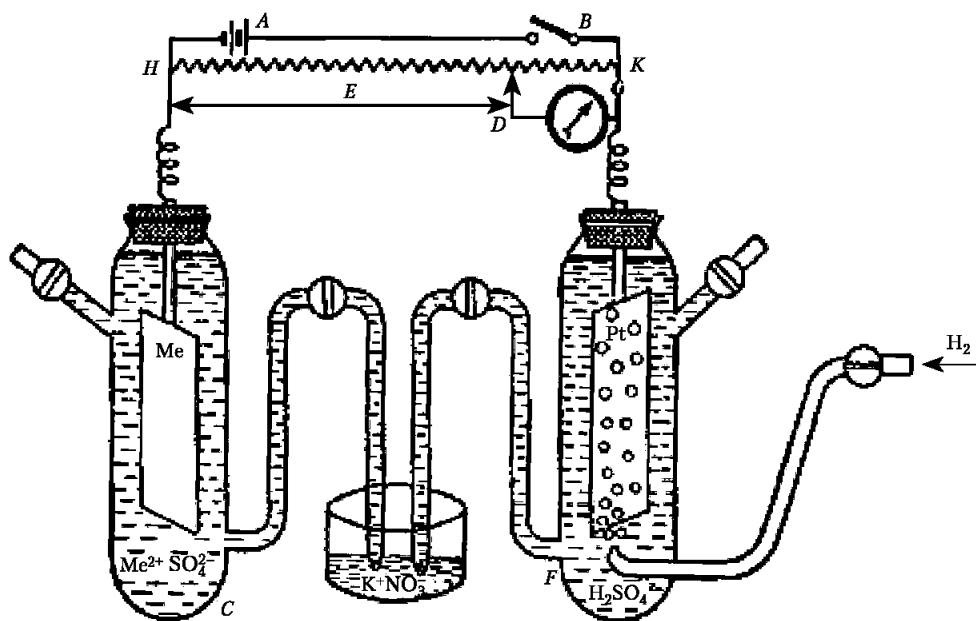


Рис. 5.3. Схема для определения электродного потенциала

Соединив водородный электрод с измеряемым электродом, определяют разность потенциалов. Измеряемый электродный потенциал малоактивных металлов (Cu , Ag , Au , Hg и др.) имеет положительное значение относительно водородного электрода вследствие протекания процесса восстановления: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me}^0$, а потенциал активных металлов (Zn , Fe , Mn , Al и др.) — отрицательное ($\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$) (см. табл. П.7).

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала относительно водородного электрода все металлы расположены в ряду напряжений, или активностей, в порядке возрастания

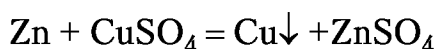
тания электродных потенциалов. Металлы, которые заряжаются отрицательно по отношению к водородному электроду, располагаются слева, а те, которые положительно, — справа (рис. 5.4).

Li	Rb	K	Cs	Ca	Na	Mg	Al	Ti	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H	Bi	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
$\varphi^0 \text{Me}^{n+} / \text{Me}$ возрастает \rightarrow																								
восстановительные свойства металлов ослабевают \rightarrow																								
окислительные свойства ионов металлов усиливаются \rightarrow																								

Рис. 5.4. Ряд напряжений (активностей) металлов

Металлы, стоящие до H (с отрицательным значением φ^0), при тех или иных условиях вытесняют водород из воды и кислот, а стоящие после H (с положительным значением φ^0) — не вытесняют.

Металлы, находящиеся левее в ряду напряжений, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей. Например:



5.2.3. Химические источники тока

Наиболее распространенными химическими источниками тока являются гальванические элементы (ГЭ) и аккумуляторы.

Гальванические элементы — это системы, состоящие из двух электродов первого рода, соединенных во внешней и внутренней цепях.

Рассмотрим работу гальванического элемента на примере элемента Даниэля — Якоби (рис. 5.5). Цинковая пластина, опущенная в раствор собственной соли, заряжается отрицательно, а медная — положительно. Если эти пластины не соединены проводником, то в системах устанавливается состояние равновесия, и процессы прекращаются.

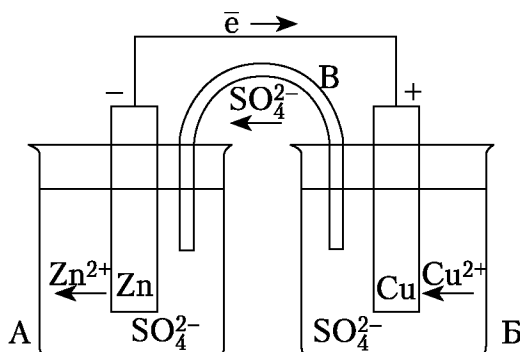


Рис. 5.5. Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля — Якоби

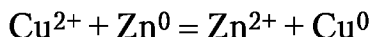
При замыкании проводником этих электродов и соединении растворов полупроницаемой перегородкой, способной пропускать только отрицательно заряженные ионы (электролитический мостик), равновесие нарушится, и в цепи появится электрический ток. При этом электроны будут переходить от цинковой пластины к медной. Цинк растворяется, а ионы меди из раствора осаждаются на медной пластине. В растворе ZnSO_4 появятся избыточные ионы Zn^{2+} , а в растворе CuSO_4 — избыточные ионы SO_4^{2-} , которые перемещаются от медного электрода к цинковому через полупроницаемую перегородку. Схематически этот ГЭ можно представить следующим образом:



В этом гальваническом элементе происходят следующие процессы:



Электрод, на котором протекает процесс окисления (цинк), называется анодом, электрод, на котором протекает восстановление (медь), — катодом. Суммарная реакция:



Система Cu^{2+}/Cu — окислитель, система Zn^{2+}/Zn — восстановитель.

За счет протекания окислительно-восстановительной реакции возникает электрический ток. Если во внешнюю цепь включить вольтметр, то он покажет определенную разность потенциалов, т.е. ЭДС гальванического элемента (E), которую можно рассчитать по формулам

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} \text{ или } E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}.$$

С учетом того, что $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$, а $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$, и допуская, что $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1$ моль/л, ЭДС гальванического элемента в стандартных условиях составит

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

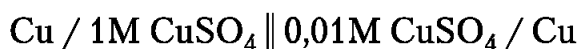
При изменении концентрации потенциалопределяющих ионов потенциалы электродов и ЭДС гальванических элементов рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{вос}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}];$$

$$\varphi_{\text{ок}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}];$$

$$E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Существуют концентрационные ГЭ, в которых полуэлементы имеют одну химическую природу и отличаются только концентрацией электролита. Например:



Аккумуляторы — химические источники тока, в которых электродные процессы практически обратимы. Например, в качестве аккумулятора можно использовать концентрационный элемент. Работу аккумулятора рассмотрим на примере свинцового аккумулятора.

Свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин (рис. 5.6), половина из которых заполнена диоксидом свинца, а другая половина — губчатым свинцом.

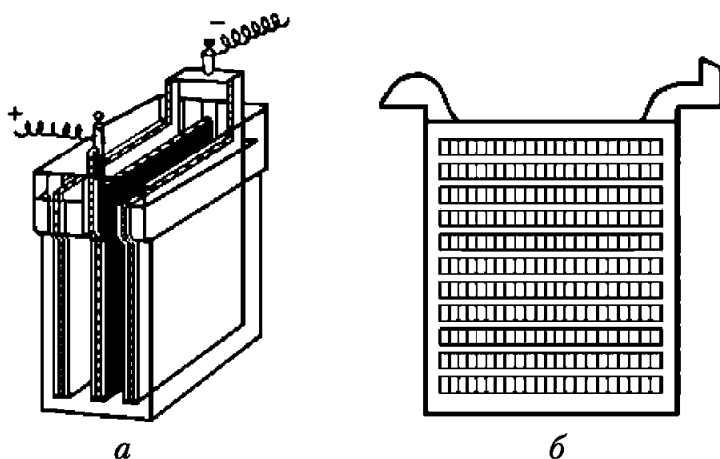
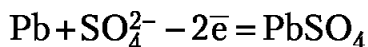


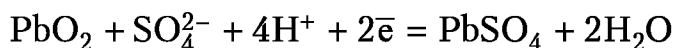
Рис. 5.6. Свинцовый аккумулятор:

a — внутреннее устройство; *б* — пластина

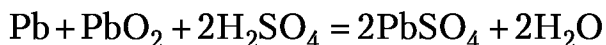
Пластины погружены в 35–40%-ный раствор H_2SO_4 . Металлический свинец служит анодом, а диоксид свинца — катодом. При работе аккумулятора (его разряде) на аноде происходит окисление свинца по реакции



На катоде происходит восстановление диоксида свинца:

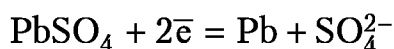


Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при работе свинцового аккумулятора, может быть представлено в виде

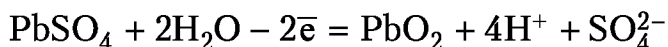


ЭДС полностью заряженного свинцового аккумулятора равна приблизительно 2 В. По мере разряда аккумулятора расходуются свинец, диоксид свинца, а также серная кислота.

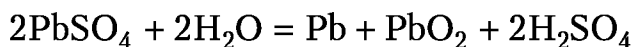
Для зарядки аккумулятор подключают к внешнему источнику тока, плюсом к плюсу, минусом к минусу. В результате анод аккумулятора при зарядке становится катодом, и на нем идет процесс восстановления



а катод — анодом, и на нем происходит процесс окисления:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительного процесса при зарядке аккумулятора имеет вид



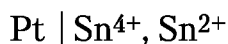
Таким образом, при зарядке получают те компоненты, которые необходимы для его работы.

5.2.4. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление протекания ОВР

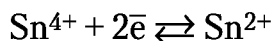
Система, состоящая из инертного металла (Pt), опущенного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму какого-либо вещества, представляет собой окислительно-восстановительный электрод.

Примером такого электрода может быть платиновая пластина, погруженная в раствор смеси солей двух- и четырехвалентного олова SnCl_2 и SnCl_4 .

Схема электрода при этом выглядит так:



Электродная реакция



В этом случае Pt выполняет роль передатчика электронов. Электродный потенциал таких электродов рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]},$$

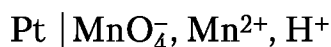
где [Ок], [Вос] — концентрация соответственно окисленной и восстановленной формы.

Для данного примера

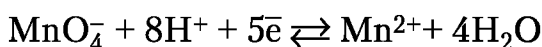
$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}.$$

Если в окислительно-восстановительном процессе принимают участие частицы среды, то возникает сложная окислительно-восстановительная система.

Например:



Электродная реакция:



Электродный потенциал такой системы согласно уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \cdot [\text{H}^+]^8.$$

В общем виде потенциал сложной окислительно-восстановительной системы равен:

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ок}]^x}{[\text{Вос}]^y} \cdot [\text{H}^+]^z,$$

где x, y, z — коэффициенты полуреакции.

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительного электрода часто зависит от pH раствора. Чем больше φ , тем сильнее выражены окислительные свойства. Например, перманганат калия KMnO_4 , в соответствии с величиной электродного потенциала в разных средах проявляет наиболее сильные окислительные свойства в кислой среде.

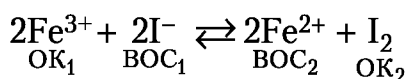
$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+} = +1,526 \text{ В};$$

$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}, \text{OH}^-} = +0,564 \text{ В}.$$

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов φ^0 различных систем измерены относительно стандартного водородного электрода и приведены в справочных таблицах (фрагмент см. табл. 5.3, более полная таблица приведена в приложении, табл. П.7).

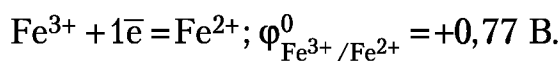
Пользуясь величинами окислительно-восстановительных потенциалов, можно рассчитать ЭДС окислительно-восстановительных реакций и определить направление их протекания. При этом следует учесть, что каждая система с бóльшим окислительным потенциалом является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом и, если ЭДС реакции положительна, она протекает в прямом направлении. Рассмотрим два примера протекания реакций.

Первая реакция:

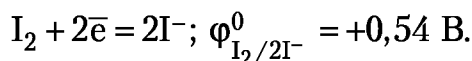


В этом уравнении два окислителя и два восстановителя.

Окислительная система 1 (прямая реакция):



Окислительная система 2 (обратная реакция):

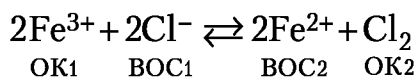


Система 1 характеризуется бóльшим окислительным потенциалом по сравнению с системой 2:

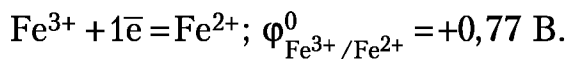
$$E^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0 = +0,77 - 0,54 = +0,23 \text{ В.}$$

ЭДС реакции положительна, и реакция протекает слева направо.

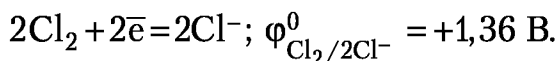
Вторая реакция:



Окислительная система 1:



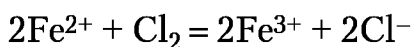
Окислительная система 2:



Окислителем в данном случае будет система 2, а восстановителем — система 1.

$$E^0 = 1,36 - 0,77 = 0,59 \text{ В.}$$

Реакция протекает в обратном направлении:

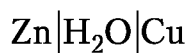


5.2.5. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии

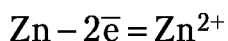
Коррозия — процесс разрушения металлов, происходящий при воздействии окружающей среды (O_2 , H_2O , SO_2 , Cl_2 , NO_2 и т.п.).

Электрохимическая коррозия протекает в месте контакта различных металлов при действии раствора электролита или приложенной разности потенциалов. Механизм электрохимической коррозии объясняют образованием гальванических пар. Из двух контактирующих металлов тот, который имеет наименьший электродный потенциал, является анодом и окисляется, менее активный металл является катодом: на его поверхности происходит восстановление компонента среды, который называется деполяризатором.

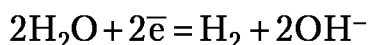
Рассмотрим процесс протекания коррозии цинка, находящегося в контакте с медью, в нейтральной среде. В месте контакта меди, цинка и пленки влаги возникает микрогальванический элемент (или гальваническая пара), схему которого можно записать в виде



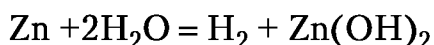
Согласно данным (см. приложение, табл. П.7), $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$. Исходя из этого, цинк является анодом, а медь — катодом. Цинк окисляется и переходит в раствор в виде ионов:



а на меди восстанавливается деполяризатор (в данном случае вода):

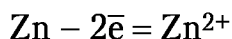


Продуктами коррозии являются водород и гидроксид цинка:

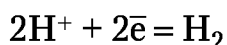


В природных условиях, в связи с тем, что в атмосфере присутствуют кислотные оксиды (CO_2 , NO_2 , SO_2), pH атмосферной влаги

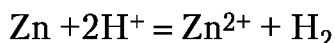
не превышает 5,6. В кислой среде возникает пара $\text{Zn}|\text{H}^+|\text{Cu}$. Цинк по-прежнему является анодом и окисляется:



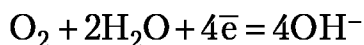
а на медном катоде в кислой среде восстанавливается H_2 из кислоты:



Суммарный процесс:



Наряду с этим, вода, как правило, содержит растворенный кислород. В этом случае кислород является деполяризатором и восстанавливается на катоде по реакции



Для защиты металлов от коррозии используются методы электрохимической защиты: катодная защита — защищаемый металл подсоединяют к отрицательному полюсу источника тока, и протекторная защита — защищаемый металл подсоединяют к более активному металлу, который начинает окисляться первым.

Наряду с этим также широко используется метод получения защитных покрытий лаками, красками, эмалями, а также покрытие слоями другого металла.

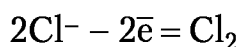
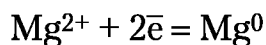
Различают два типа металлических покрытий: анодные — на поверхность защищаемого металла наносят слой более активного металла, и катодные — защищаемый металл покрыт менее активным металлом. Наиболее эффективной является анодная защита.

5.2.6. Электролиз

Электролиз — это химические процессы, протекающие при пропускании постоянного тока через расплав или раствор электролита. Расплавы и растворы солей, кислот и щелочей являются проводниками второго рода.

Электролиз проводят в устройствах, которые называют электролизерами (электролитической ячейкой или электролитической ванной). В электролит помещают два электрода, которые соединены металлическими проводниками с полюсами внешнего источника тока. При пропускании тока положительные ионы электролита

(катионы) перемещаются к катоду, а отрицательные (анионы) — к аноду. При электролизе (в отличие от гальванических элементов) катод заряжен отрицательно, а анод — положительно, а суть процессов аналогична процессам, протекающим в гальванических элементах, т.е. на катоде протекают процессы восстановления, а на аноде — процессы окисления. Например, при электролизе расплава MgCl_2 у катода катионы Mg^{2+} , принимая электроны, восстанавливаются, а на аноде анионы Cl^- отдают свои электроны, т.е. окисляются:



Различают *инертные* электроды, т.е. не изменяющиеся в процессе электролиза (платина, графит, прессованный уголь и некоторые металлы), и *активные* — это растворимые или склонные к пассивации металлические аноды.

Минимальный потенциал, который нужно приложить к электроду для того, чтобы произошло выделение вещества на катоде (или его растворение на аноде), называется потенциалом выделения или растворения. При отсутствии побочных процессов потенциал выделения равен стандартному электродному потенциалу.

Минимальная внешняя ЭДС, которую нужно приложить к инертным электродам для начала электролиза, называется потенциалом разложения и равна

$$\varphi_{\text{разл}} = \varphi_{\text{анода}} - \varphi_{\text{катода}}$$

Например:

$$\varphi_{\text{разл}}^0 \text{ZnCl}_2 = 1,36 - (-0,76) = 2,12 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{разл}}^0 \text{CuCl}_2 = 1,36 - (+0,34) = 1,02 \text{ В}.$$

Катодные процессы. При прохождении электрического тока через электролит на катоде могут происходить следующие процессы восстановления:

1) катионов металлов: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$; $\text{Fe}^{3+} + 1\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;

2) ионов водорода:

а) в кислых растворах: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$;

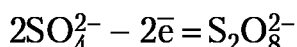
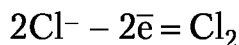
б) в нейтральных растворах: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Из нескольких возможных катодных процессов первым протекает тот, которому соответствует максимальное значение потенциала. А далее — в порядке уменьшения потенциала (по ряду напряжений справа налево). Например, при электролизе электро-

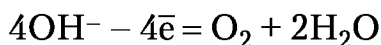
лита, содержащего ионы Ag^+ ($\varphi^0 = +0,80 \text{ В}$) и Cu^{2+} ($\varphi^0 = +0,34 \text{ В}$), на катоде сначала выделяется серебро, и лишь после того, как ионы Ag^+ практически полностью исчезнут из электролита, катодный потенциал возрастет, и начнет выделяться медь.

Анодные процессы. На аноде возможны следующие процессы окисления:

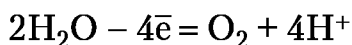
1) анионов кислотных остатков



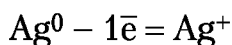
2) гидроксид-ионов OH^- (в щелочном растворе)



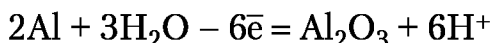
3) молекул воды (в нейтральном растворе)



4) окисление металла (активный анод)



5) пассивация металла (активный анод):



Из нескольких возможных анодных процессов первым протекает тот, которому соответствует минимальное значение потенциала, и далее в порядке возрастания потенциала.

Анион	S^{2-}	I^-	Br^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-
$\varphi^0, \text{В}$	-0,48	+0,54	+1,09	+1,36	+2,01	+3,07
<u>последовательность разряда анионов</u> →						

Необходимо учесть, что при электролизе водных растворов наряду с электролизом электролита возможен процесс электролиза воды, который сопровождается выделением водорода на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$), при этом образуется щелочная среда ($\text{pH} > 7$), и кислорода на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$) с образованием кислоты ($\text{pH} < 7$). Потенциал выделения водорода зависит от реакции среды и, в соответствии с уравнением Нернста, рассчитывается по формуле.

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

Следовательно, выделение водорода на катоде из воды (при $\text{pH} = 7$) должно происходить при потенциале: $\varphi = (-0,059) \cdot 7 = -0,413 \text{ В}$, а выделение кислорода на аноде из воды — при потенциале $\varphi = 0,82 \text{ В}$.

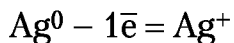
Поэтому при электролизе водных растворов некоторых солей, например Na_2SO_4 , на катоде разряжаются не ионы Na^+ , имеющие очень низкий отрицательный электродный потенциал ($\varphi^0 = -2,7 \text{ В}$), а ионы водорода ($\varphi^0 = -0,41 \text{ В}$), образуя молекулы H_2 . На аноде происходит выделение кислорода ($\varphi^0 = +0,82 \text{ В}$), поскольку потенциал разряда иона SO_4^{2-} имеет большое положительное значение ($\varphi^0 = +2,01 \text{ В}$), и поэтому сульфат-ионы из водных растворов не разряжаются. Процесс сводится, таким образом, к электролизу воды. При этом в прикатодном пространстве образуется щелочь, NaOH , а в прианодном — кислота H_2SO_4 .

Катодные процессы при электролизе растворов. В общем случае при электролизе растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжений левее алюминия, на катоде выделяется H_2 из воды, при электролизе растворов солей металлов, стоящих между Al и H , происходит совместное выделение H_2 и металла. Металлы, стоящие правее H , легко восстанавливаются на катоде при электролизе водных растворов солей:

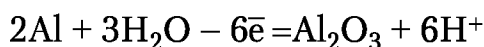
$\text{Cs} \dots \text{Na} \dots \text{Al}$	$\text{Mn} \dots \text{Zn} \dots \text{Ni} \dots \text{Sn} \dots \text{H}$	$\text{Cu} \dots \text{Ag} \dots \text{Au}$
Выделяется H_2	Выделяются H_2 и Me	Выделяется Me
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$
$\rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	
$\text{pH} > 7$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$	$\text{pH} \approx 7$
	$\text{pH} \approx 7$	

Анодные процессы при электролизе растворов. В водных растворах электролитов при электролизе окисляются в первую очередь анионы бескислородных кислот (Se^{2-} , S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и т.п.) в порядке возрастания их электродных потенциалов, затем вода (при $\text{pH} \leq 7$) или OH^- (при $\text{pH} > 7$). Кислородсодержащие анионы NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- и др. (остатки высших кислородсодержащих кислот) и F^- разряжаются только из расплавов.

Электролиз с активным анодом. При использовании металлического анода, если его потенциал имеет более отрицательное значение, чем потенциал ионов OH^- или других ионов, присутствующих в растворе, происходит растворение анода. Например:



Однако некоторые металлы, склонные к пассивации, практически не растворяются, в связи с образованием защитных слоев. Например



Количественные расчеты процессов, протекающих при электролизе, проводятся в соответствии с законом Фарадея.

Масса электролита, подвергшаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Закон Фарадея выражается следующим уравнением:

$$m = m_{\text{э}} I \tau / F,$$

где m — масса образовавшегося или подвергшегося превращению вещества, г; $m_{\text{э}}$ — его эквивалентная масса, г/моль-экв; I — сила тока, А; τ — время, с; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль, т.е. количество электричества, необходимое для осуществления электрохимического превращения одного эквивалента вещества.

5.3. Примеры решения задач

1. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 и KMnO_4 , определите, какие из этих веществ могут быть только восстановителями, только окислителями, а какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления в указанных соединениях соответственно равна:

— для азота N^{-3}H_3 : -3 (низшая), HN^{+3}O_2 : $+3$ (промежуточная), HN^{+5}O_3 : $+5$ (высшая);

— для серы H_2S^{-2} : -2 (низшая), $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$: $+4$ (промежуточная), $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$: $+6$ (высшая);

— для марганца Mn^{+4}O_2 : $+4$ (промежуточная), $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$: $+7$ (высшая).

Отсюда следует: NH_3 , H_2S — только восстановители;

— HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 — только окислители;

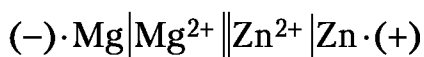
— HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 — обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между H_2S и HI ?

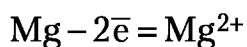
Решение: Степень окисления серы (в H_2S) = -2 ; иода (в HI) = -1 . Так как и сера и иод находятся в своих низших степенях окисления, то оба вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут.

3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магний и цинк, опущенные в растворы их солей с концентрацией ионов 1 моль/л. Определите катод и анод, напишите уравнения электродных процессов и суммарной окислительно-восстановительной реакции и вычислите ЭДС гальванического элемента.

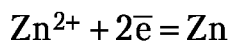
Решение. Схема данного гальванического элемента запишется в виде



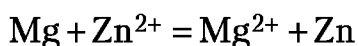
Магний имеет меньший стандартный потенциал ($-2,37 \text{ В}$), поэтому является анодом (анод всегда более активный элемент и всегда растворяется). На аноде протекает процесс окисления:



Стандартный электродный потенциал цинка ($-0,763 \text{ В}$) больше, чем потенциал магния, поэтому цинк — катод. На этом электроде протекает процесс восстановления:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции имеет вид



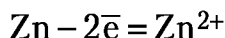
ЭДС (E) гальванического элемента равна ($\varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$):

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Mg}^{2+}]} = \\ &= -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В}. \end{aligned}$$

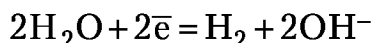
4. Как протекает коррозия цинка, находящегося в контакте с медью, в нейтральной среде? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. В месте контакта меди и покрытия цинка с влагой возникает микрогальвантческий элемент, схему которого можно запи-

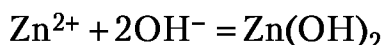
сать в виде $\text{Zn}|\text{H}_2\text{O}|\text{Cu}$. Согласно данным табл. П.7, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{ В}$. Таким образом, $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$. Поэтому цинк будет анодом, а медь — катодом. Цинк окисляется и переходит в раствор:



На меди восстанавливается деполяризатор, в данном случае — вода:

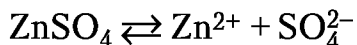


Продуктами коррозии являются водород и гидроксид цинка

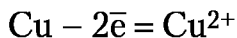


5. Напишите электронное уравнение анодного процесса, происходящего при электролизе водного раствора ZnSO_4 ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{ В}$) на медном аноде.

Решение. В водном растворе присутствуют ионы диссоциированной соли и H_2O :

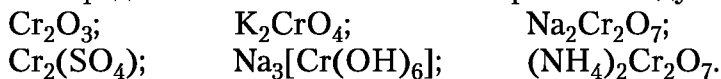


На медном аноде конкурируют процессы окисления меди Cu , воды H_2O и ионов SO_4^{2-} . Поскольку стандартный электродный потенциал окисления меди $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{ В}$ существенно ниже потенциалов окисления ионов SO_4^{2-} и воды ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{ В}$ и $\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = +1,23\text{ В}$), на аноде окисляется медь (медный анод растворяется):



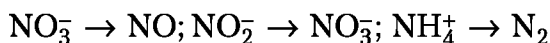
Контрольные вопросы и задания¹

1. Определите степень окисления хрома в следующих соединениях:

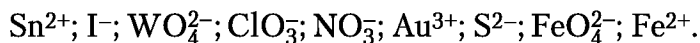


2. Укажите, в каких из приведенных процессов происходит окисление, а в каких — восстановление азота, как при этом изменяется его степень окисления:

¹ Ответы на вопросы, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.



3. Укажите, какие из следующих ионов могут выполнять функции восстановителей, а какие — окислителей:



4. Укажите, какие из перечисленных веществ и за счет каких элементов проявляют окислительно-восстановительную двойственность:

- а) HI; б) Na_2SO_3 ; в) Mg;
г) K_2MnO_4 ; д) PH_3 ; е) CO.

5. Расположите атомы Se, Te, S в порядке возрастания их окислительной активности.

6. Расположите ионы I^- , Cl^- , Br^- , F^- и атомы Mo, Cr, W в порядке убывания их восстановительной активности.

7. Укажите, к какому типу относятся следующие ОВР:

- а) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$;
б) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
в) $3\text{S} + 6\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{K}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.

8*. Определите окислительный эквивалент бихромата калия для реакций в кислой среде при восстановлении до Cr^{3+} .

9. Составьте схемы гальванических элементов для определения стандартных электродных потенциалов Ni и Ag с помощью водородного электрода. Какой заряд (знак) возникает на водородном электроде? Катодом или анодом является водородный электрод в каждом конкретном случае?

10*. Напишите уравнения электродных реакций и вычислите ЭДС гальванических элементов для следующих концентраций ионов металлов:

- а) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$: $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$ моль/л, $[\text{Pb}^{2+}] = 0,01$ моль/л;
б) $\text{Ni} | \text{Ni}^{2+} || \text{Pd}^{2+} | \text{Pd}$: $[\text{Ni}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Pd}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

11. Пользуясь данными табл. П.7 из приложения, определите направление следующих окислительно-восстановительных реакций:

- а) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$; б) $\text{Fe}^{3+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$;
в) $\text{Sn}^{4+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{S}^0$; г) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$.

12. Составьте схемы гальванических пар, возникающих при коррозии никелированного железа (напишите уравнения анодных и катодных реакций):

- а) в нейтральной среде;
б) в кислой среде;
в) в щелочной среде.

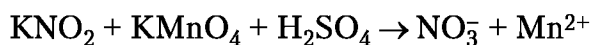
13. В чем различие катодных процессов при электролизе растворов и расплавов? От каких факторов зависит последовательность протекания катодных процессов?

14. Укажите, какие процессы протекают на электродах (анод инертный) при электролизе водных растворов: а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, б) MgI_2 , в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, г) Na_2S , и как при этом изменяется реакция среды (pH) в прианодном и прикатодном пространствах.

15. Раствор содержит ионы Fe^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Pb^{2+} в одинаковой концентрации. Укажите, в какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла.

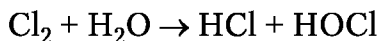
Тесты

1. Укажите, сколько электронов участвует в окислительно-восстановительном процессе:



1) 2; 2) 5; 3) 7; 4) 10; 5) 4.

2. Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций относится процесс:



- 1) внутримолекулярного ОВ;
- 2) диспропорционирования;
- 3) межмолекулярного ОВ.

3. Укажите, какая из перечисленных частиц может быть только восстановителем:

1) PH_3 ; 2) HMnO_4 ; 3) K_2CrO_4 ; 4) HNO_2 ; 5) H_2SO_3 .

4. Укажите, какие из указанных превращений относятся к процессу окисления.

- 1) $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$;
- 2) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$;
- 3) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$;
- 4) $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}$;
- 5) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$.

5. Укажите, какой элемент является наиболее сильным окислителем:

1) I; 2) Br; 3) Cl; 4) F.

6. Укажите, что произойдет с величиной ЭДС гальванического элемента $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0,01 \text{ M})//\text{AgNO}_3(0,1 \text{ M})/\text{Ag}$, если 0,1 М раствор заменить на 1 М:

- 1) не изменится;
- 2) уменьшится в 10 раз;
- 3) увеличится в 10 раз;
- 4) уменьшится в 2 раза;
- 5) увеличится в 2 раза.

7. Укажите, какое из приведенных покрытий является анодным по отношению к покрываемому металлу:

- 1) хром покрыт серебром;
- 2) кобальт — медью;
- 3) цинк — никелем;
- 4) магний — оловом;
- 5) железо — цинком.

8. Укажите, какое из приведенных покрытий является катодным по отношению к покрываемому металлу:

- 1) алюминий покрыт никелем;
- 2) золото — медью;
- 3) хром — ванадием;
- 4) железо — цинком;
- 5) олово — кадмием.

9. Укажите, какой из приведенных металлов получается электролизом расплавов солей или оксидов:

- 1) Mn; 2) Cu; 3) Ni; 4) Bi; 5) Ca.

10. Укажите, при электролизе водного раствора какой соли значение pH в приэлектродном пространстве одного из электродов понизилось:

- 1) ZnCl_2 ; 2) KI; 3) NaBr; 4) CuSO_4 ; 5) CuCl_2 .

Лабораторные работы

Работа № 6. Окислительно-восстановительные реакции

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, стеклянные палочки, спиртовка, лучинки. Бромная вода, иодная вода, сероводородная вода (растворы брома, иода, сероводорода в воде), бензол или четыреххлористый углерод. Крахмальный клейстер (свежеприготовленный). Цинк, железо, алюминий, олово, медь, сульфит натрия (кристаллический), иод (кристаллический).

Растворы: бромида калия (0,5 н.), иодида калия (0,5 н.), хлорида натрия (0,5 н.), соляной кислоты (10%), гидроксида натрия (едкого натра) (10%), перманганата калия (0,5 н.), уксусной кислоты (2 н.), серной кислоты (концентрированный $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.), пероксида водорода (10%).

Опыт 1. Простые вещества в качестве окислителей и восстановителей

а) Взаимодействие брома с хлоридами и иодидами.

В две пробирки поместить по 3—4 капли растворов: в одну — хлорида натрия, в другую — иодида калия. В обе пробирки добавить по 3—4 капли бромной воды (избегать избытка бромной воды) и такое же количество бензола или четыреххлористого углерода. Содержимое пробирок встряхнуть. Отметить признаки течения реакций. Почему не происходит обесцвечивание брома в первой пробирке? Написать уравнение реакции, протекающей во второй пробирке. Указать роль брома в окислительно-восстановительном

процессе. Будут ли протекать реакции при действии на иод хлоридов, бромидов? Объяснить взаимное поведение галогенов путем сравнения энергий сродства к электрону и значений их электроотрицательностей.

Выписать галогены в порядке возрастания их окислительной активности.

б) Взаимодействие иода с сероводородной и хлорной водой.

В две пробирки внести по 2 капли иодной воды. В одну пробирку добавить 3 капли хлорной воды, в другую — 3 капли сероводородной воды. Наблюдать в обоих случаях обесцвечивание иода, а во второй пробирке — одновременное выпадение осадка серы.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в результате реакции иода с хлором образуется HIO_3 . Какую роль выполняет иод в обеих реакциях?

в) Взаимодействие металлов с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой.

В четыре пробирки поместить по 1—2 кусочка металлов — в первую — цинка, во вторую — железа, в третью — олова, в четвертую — меди и прибавить по 5—7 капель 10%-ного раствора соляной кислоты.

Отметить выделение водорода в первых трех пробирках. Какова интенсивность взаимодействия испытуемых металлов с кислотой и от каких факторов она зависит? Почему медь не вытесняет водород из раствора соляной кислоты?

Написать уравнения соответствующих реакций и указать роль металлов в окислительно-восстановительных реакциях.

Опыт 2. Окислительно-восстановительные свойства элементов в различных степенях окисления

а) Взаимодействие соединений, содержащих серу в различных степенях окисления, с перманганатом калия.

В три пробирки внести по 3 капли раствора перманганата калия KMnO_4 и 2 н. раствора серной кислоты (среда). В одну пробирку прибавить 3 капли свежеприготовленной сероводородной воды, во вторую — несколько кристалликов сульфита натрия, в третью — 3 капли концентрированной серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Отметить, в каких пробирках произошло обесцвечивание раствора.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что ион MnO_4^- в кислой среде переходит в ион Mn^{2+} . Какую роль выполняли соединения серы (S^{2-} и SO_3^{2-}) в проведенных реакциях? Почему в одной из пробирок не произошло обесцвечивание раствора?

б) Взаимодействие соединений, содержащих серу в различных степенях окисления, с иодидом калия.

Опыт провести аналогично предыдущему, но вместо раствора перманганата калия добавить раствор иодида калия. Отметить, в каких пробирках появилась окраска, обусловленная выделением свободного иода.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что ион I^- переходит в I_2 .

Для доказательства присутствия I_2 прибавить к растворам по 2—3 капли свежеприготовленного раствора крахмального клейстера и наблюдать его посинение.

Какую роль выполняют соединения серы (SO_3^{2-} и SO_4^{2-}) в проведенных реакциях? Почему в пробирке с сероводородной водой не произошло выделение иода? Сделать общий вывод об изменении окислительно-восстановительных свойств серы с изменением ее степени окисления.

Опыт 3. Окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода

В две пробирки внести по 2–3 капли растворов: в первую — перманганата калия, во вторую — иодида калия. Затем в обе пробирки добавить по 2–3 капли 2 н. раствора серной кислоты и по 3–5 капель пероксида водорода. Отметить выделение газа и обесцвечивание раствора в первой пробирке, и появление окрашивания во второй.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что ион MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , а ион I^- — в I_2 . Какую роль выполняет пероксид водорода в каждой из реакций?

Опыт 4. Влияние среды на протекание окислительно-восстановительных реакций.

В три пробирки внести по 3–4 капли раствора перманганата калия. Добавить по 2–3 капли: в первую — 2 н. раствора серной кислоты, во вторую — воды, в третью — 2 н. раствора щелочи. Во все три пробирки внести по два микрошпателя кристаллического сульфита натрия и перемешать растворы до полного растворения кристаллов. Через 1–2 мин отметить обесцвечивание раствора в первой пробирке, выпадение бурого осадка во второй и быстро исчезающую зеленую окраску раствора в третьей.

Написать уравнения реакций восстановления перманганата калия, учитывая, что ион MnO_4^- в кислой среде переходит в ион Mn^{2+} , в нейтральной — в MnO_2 , а в щелочной — в ион MnO_4^{2-} .

Опыт 5. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Реакции диспропорционирования

а) Внутримолекулярное окисление-восстановление перманганата калия.

В пробирку поместить 1–2 микрошпателя перманганата калия KMnO_4 и осторожно нагреть на небольшом пламени горелки. К отверстию пробирки поднести заранее приготовленную тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? После прекращения выделения газа дать пробирке остыть, и затем ее содержимое растворить в 6–8 каплях воды, перемешивая стеклянной палочкой. Отметить зеленую окраску полученного раствора манганата. Дать раствору постоять 3–5 минут. Отметить помутнение раствора, сопровождающееся образованием осадка бурого цвета (MnO_2) и раствора розовой окраски.

Написать уравнения соответствующих реакций разложения перманганата калия на манганат калия и кислород, а также диспропорционирования манганата калия (K_2MnO_4) с образованием MnO_2 и KMnO_4 . Добавлением раствора серной кислоты процесс разложения манганата калия можно ускорить. Почему?

б) Диспропорционирование иода в щелочной среде.

В пробирку поместить 1–2 кристаллика иода, 3–5 капель раствора едкого натра и нагреть. Отметить обесцвечивание раствора.

Написать уравнение реакции, учитывая, что продуктом окисления иода в щелочной среде является иодат натрия NaIO_3 .

К охлажденному раствору прибавить по каплям разбавленный раствор серной кислоты для создания слабокислой среды. Что происходит? Можно ли обратный процесс назвать диспропорционированием?

Работа № 7. Электрохимические процессы

Приборы и реактивы: милливольтметр, гальванометр, источник питания, штатив, электрохимические U-образные ячейки с графитовыми электродами, стаканы емкостью 50–100 мл, электролитический мостик, заполненный раствором NaCl в агар-агаре. Штатив с пробирками, цинк (гранулированный), медь (проволока). пластина оцинкованного железа, пластина луженого (покрытого оловом) железа.

Растворы: лакмуса (нейтральный), фенолфталеина, крахмального клейстера. ZnSO_4 (1 М), CuSO_4 (1 М), H_2SO_4 (2 н.), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2 н.), Na_2SO_4 (2 н.), KI (2 н.).

Опыт 1. Изготовление гальванического элемента

Собрать гальванический элемент в соответствии со схемой



Для этого налить в два стакана (рис. 5.7) 1 М растворы солей: в один сульфата цинка, в другой — сульфата меди, опустить пластинки Zn в ZnSO_4 и Cu в CuSO_4 .

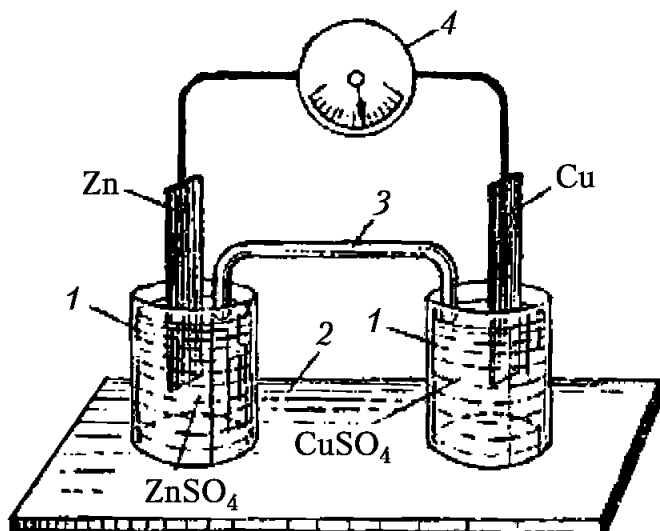


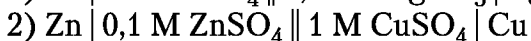
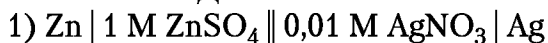
Рис. 5.7. Схема гальванического элемента:

1 — стаканы; 2 — подложка; 3 — электролитический мостик; 4 — гальванометр

Растворы соединить электролитическим мостиком 3, наполненным раствором NaCl в агар-агаре. Обе пластины соединить тонким проводником с гальванометром 4. Наблюдать отклонение стрелки гальванометра.

Записать схемы протекающих процессов. Что произойдет, если убрать электролитический мостик? Объяснить происходящие явления.

Рассчитать ЭДС гальванических элементов:



Опыт 2. Коррозия металлов

а) *Влияние образования гальванических пар на течение химических процессов.*

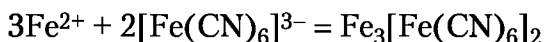
В три пробирки поместить по кусочку цинка и добавить по 5—6 капель 2 н. раствора серной кислоты. Наблюдать медленное выделение водорода на поверхности цинка.

Первую пробирку оставить в качестве контрольной. Во вторую пробирку внести 2—3 капли 2 н. раствора CuSO_4 . Как изменилось течение процесса? Учесть, что в процессе химической реакции на поверхности цинка осаждается медь. В третью пробирку внести медную проволочку и прикоснуться к кусочку цинка. Как изменилось течение процесса? Где выделяется водород? Объяснить, почему возросла скорость выделения водорода во второй и третьей пробирках по сравнению с первой. Написать схемы происходящих электродных процессов и схемы гальванических пар.

б) *Коррозия оцинкованного и луженого железа.*

В две пробирки налить на 1/3 их объема дистиллированную воду и добавить по 2—3 капли растворов 2 н. серной кислоты и гексациано-III-феррата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}). В одну из пробирок опустить пластину оцинкованного железа, в другую — луженого железа. В какой из пробирок наблюдается появление синей окраски раствора, указывающее на присутствие ионов Fe^{2+} ? Почему в другой пробирке отсутствует этот эффект?

Написать схемы образующихся гальванических пар и схемы протекающих электродных процессов в обоих случаях. Указать типы покрытий. Учесть, что при окислении железа образуются ионы Fe^{2+} , которые в присутствии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ дают осадок синего цвета:



Опыт 3. Электролиз водных растворов солей¹

а) *Электролиз раствора сульфата натрия.*

У-образную трубку 1 электролизера (рис. 5.8) закрепленную на штативе 3, заполнить 2 н. раствором Na_2SO_4 , добавить в оба отверстия электролизера по 3—4 капли нейтрального раствора лакмуса, после чего вставить чистые графитовые электроды 2 и включить их через выпрямитель 4 в сеть. Электрический ток при напряжении 5—15 В пропускать в течение 5—6 мин. Наблюдать изменение окраски индикатора у электродов.

Составить уравнения катодного и анодного процессов.

¹ Выпрямитель включать в сеть только после того, как будет полностью собрана электролитическая ячейка.

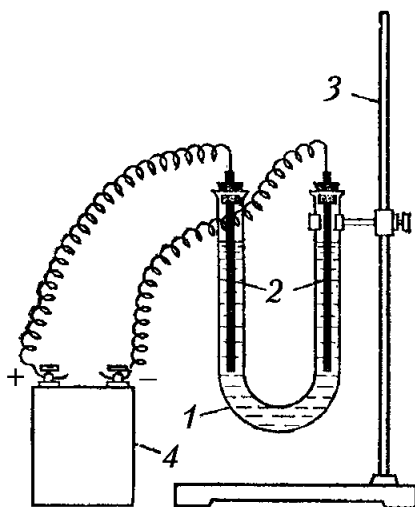


Рис. 5.7. Установка для электролиза растворов:

1 — электролизер; 2 — электроды; 3 — штатив; 4 — выпрямитель

б) Электролиз раствора иодида калия.

Заполнить электролизер 2 н. раствором KI , вставить графитовые электроды и через выпрямитель включить их в сеть. Пропускать электрический ток при напряжении 5—15 В в течение нескольких минут. Отметить изменения на электродах. Затем отключить электроды и добавить 2—3 капли фенолфталеина в прикатодное пространство и около 1 мл крахмального клейстера — в прианодное. Подключить электроды к сети и еще несколько минут пропускать электрический ток. Отметить изменения. Объяснить появление малиновой окраски раствора в прикатодном и синей — в прианодном пространствах. Составить уравнения катодного и анодного процессов.

в) Электролиз раствора сульфата меди.

Электролизер заполнить 2 н. раствором сульфата меди, вставить графитовые электроды, через выпрямитель включить их в сеть и пропускать ток в течение 10 мин. На катоде наблюдать появление налета меди, на аноде — выделение кислорода. Отключить электроды от сети и в прианодное пространство добавить несколько капель нейтрального лакмуса. Чем объяснить появление красного окрашивания?

Записать уравнения катодного и анодного процессов. Электрод, покрытый медью, оставить для опыта 3г.

г) Электролиз с активным анодом.

Электролизер заполнить 2 н. раствором сульфата меди. В одно колено электролизера опустить графитовый электрод, покрытый медью, полученный в опыте 3в, и подсоединить его к положительному полюсу — это анод, в другое колено опустить чистый графитовый электрод, подсоединить его к отрицательному полюсу — это катод. Пропускать электрический ток в течение нескольких минут. Наблюдать осаждение меди на катоде и растворение ее на аноде.

Составить уравнения катодного и анодного процессов.

Глава 6

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

6.1. Двойные соли и комплексные соединения

Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических веществ. К ним принадлежат также многие металлорганические соединения. Большую роль в биохимии и физиологии играют комплексные соединения витаминов (например, B_{12}), гемоглобина, хлорофилла и др.

Огромное значение имеет применение комплексных соединений в аналитической химии.

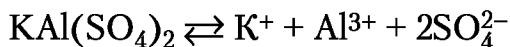
Обычные соли, например $Al_2(SO_4)_3$ или KCl , относятся к *соединениям I порядка* или валентным.

Наряду с ними встречаются соединения более сложного состава, которые образуются при соединении нейтральных молекул, — это молекулярные *соединения II порядка*. К ним относятся двойные соли и комплексные соединения.

$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 = K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 = 2KAl(SO_4)_2$ — двойная соль;

$CuSO_4 + 4NH_3 = CuSO_4 \cdot 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$ — комплексная соль.

Эти соли диссоциируют по-разному: двойные соли полностью распадаются на ионы, а комплексные сохраняют при диссоциации комплексный ион:



Молекулярные соединения, образующие сложные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, относятся к *комплексным* соединениям. Но такое определение применимо лишь в известных пределах. Оно не охватывает соединений типа неэлектролитов, например, $[Ni(CO)_4]$ и др., а поэтому не является полным.

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1893 г. швейцарским химиком, лауреатом Нобелевской премии Альфредом Вернером.

6.2. Координационная теория строения комплексных соединений. Теория Вернера

Суть теории можно свести к следующим положениям:

- 1) центральное место в комплексном соединении занимает *ком-плексообразователь*;
- 2) вокруг комплексообразователя расположены *лиганды*;
- 3) *координационное число* — число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь за счет донорно-акцепторной связи;
- 4) комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю сферу* комплекса (при записи внутренняя сфера отделяется от внешней квадратными скобками);
- 5) ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют *внешнюю сферу*.

Так, комплексное соединение $2\text{KI} \cdot \text{HgI}_2$, может быть представлено как $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$. Здесь внутренняя сфера состоит из центрального атома-комплексообразователя иона ртути (в степени окисления +2) и лигандов — иодид-ионов (координационное число — 4), а ионы калия находятся во внешней сфере.

Комплексообразователи. Типичными комплексообразователями являются:

— положительно заряженные ионы металлов: Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} и др. В роли комплексообразователей чаще выступают ионы *d*-элементов, однако ионы и других металлов при определенных условиях способны к комплексообразованию;

— отрицательно заряженные ионы некоторых неметаллов: I^- , S^{2-} , Se^{2-} и др.;

— нейтральные атомы *d*-элементов: Mn, Fe, Cr, Co, Ni.

Лиганды. Важнейшими лигандами являются:

— отрицательно заряженные ионы: CN^- , CNS^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и др.;

— нейтральные молекулы (диполи): H_2O , NH_3 , NO ;

— органические молекулы: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и др.

Комплексные соединения с лигандами — кислотными остатками (CN^- , CNS^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) образуют *класс ацидокомплексов*; гидроксогруппы OH^- образуют *класс гидроксоком-*

плексов; молекулы воды образуют класс аквакомплексов; молекулы аммиака NH_3 образуют класс аммиакатов и т.д.

Лиганды, занимающие во внутренней сфере одно место, называются *монодентатными*. Так, например, ионы CN^- , CNS^- , NO_2^- , молекулы аммиака NH_3 , метиламина CH_3NH_2 — монодентатные, лиганды ионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — бидентатные, т.к. занимают по два места. Лиганд этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ — также бидентатный, так как он имеет две группы NH_2 и может занимать в комплексах место двух лигандов.

Особое место среди органических комплексообразователей занимают *аминополикарбоновые кислоты и их соли (комплексоны)*. Наибольшее применение имеют этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ) и ее двунатриевая соль (ЭДТА или трилон Б).

Органические комплексоны могут быть тридентатными (иминодиуксусная кислота), тетрадентатными (нитрилтриуксусная, нитрилтриметиленфосфоновая кислоты); пентадентатными, гексадентатными — этилендиаминтетрауксусная кислота и т.д., до октадентатной — диэтилентриаминпентауксусная кислота.

Координационное число — число, показывающее, сколько донорно-акцепторных связей образует комплексообразователь с донорами-лигандами. Наиболее часто может принимать значения 2, 4, 6, 8 (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Значения координационных чисел для различных ионов

Координационное число	Ионы	Координационное число	Ионы
2	Cu^+ , Ag^+ , Au^+	6	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+}
4	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+}	8	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Координационное число зависит:

— от валентности комплексообразователя (для однозарядных ионов Au^+ , Cu^+ координационное число равно 2, например $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, а для Au^{3+} , Cu^{2+} оно равно 4, например $\text{H}[\text{AuCl}_4]$);

— от радиуса комплексообразователя (для двух комплексных соединений с одинаковыми лигандами $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{AlF}_6]^{3-}$ координационные числа разные; радиус бора меньше радиуса алюминия, поэтому вокруг него могут разместиться лишь четыре лиганда, в то время как вокруг алюминия размещаются шесть);

— от радиуса лиганда (для комплексных соединений с одинаковым комплексообразователем $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlI}_4]^-$ координа-

национные числа разные. Радиус лиганда фторид-иона меньше радиусов хлорид- и иодид-ионов, поэтому с фторид-ионом координационное число может достигать шести, а с хлорид- и иодид-лигандами — четырех).

Приведенные координационные числа соответствуют максимальному насыщению координационной сферы и относятся к координационно-насыщенным соединениям. Не всегда в растворах соблюдаются условия (концентрация, температура, агрегатное состояние), необходимые для образования таких соединений, и тогда образуются координационно-ненасыщенные комплексы с меньшим координационным числом.

При вычислении заряда внутренней сферы руководствуются правилом, согласно которому заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов его составных частей, т.е. комплексообразователя и лигандов. По характеру заряда различают комплексы *катионные*, *анионные* (электролиты) и *нейтральные* (неэлектролиты).

Катионные комплексы чаще всего образуются в результате координации вокруг положительных ионов нейтральных молекул, например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (хлорид тетраамминцинка(II)), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (хлорид гексаакваалюминия(III)).

В анионных комплексах в роли комплексообразователя выступают положительные ионы, а лигандами являются анионы, например: $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ (тетрафторобериллат(II) калия), $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (тетраиодомеркурат(II) калия), $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ (гексагидроксоалюминат(III) кальция).

Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг нейтрального атома комплексообразователя нейтральных лигандов, а также при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексообразователя отрицательно заряженных и нейтральных лигандов. Нейтральные комплексы являются комплексными соединениями без внешней сферы, например: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ (трихлоротриамминкобальт), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (тетрахлородиамминплатина). Встречаются соединения, образованные и комплексным анионом, и комплексным катионом, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II)).

6.3. Номенклатура комплексных соединений

Первую рациональную номенклатуру комплексных соединений разработал А. Вернер. В настоящее время используется номенклатура главнейших типов комплексных соединений, основанная на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии.

Если в состав комплексного иона входят лиганды различных типов, вначале называются анионы кислотных остатков, а затем нейтральные молекулы.

После перечисления всех лигандов с указанием их количества называют комплексообразователь с указанием степени окисления (римскими цифрами в скобках). В случае комплексного катиона используют русское название элемента в родительном падеже, в нашем примере $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ — платины(II). В случае комплексного аниона — латинское название комплексообразователя с суффиксом «-ат» в именительном падеже и указанием степени окисления после названием комплексообразователя. В нашем примере $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ — (I) аргентат. Ниже приведены примеры полных названий комплексных соединений с комплексным катионом, комплексным анионом и солей, где комплексными являются и катион, и анион.

1. Комплекс-катион:

- а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамминсеребра(I);
- б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди(II);
- в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ — хлорид карбонатотетраамминкобальта(III);
- г) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ — хлорид хлоропентаамминплатины(IV).

2. Комплекс-анион:

- а) $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ — дицианоаргентат(I) натрия;
- б) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексоцианоферрат(II) калия;
- в) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — гексоцианоферрат(III) калия;
- г) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — гексахлороплатинат(IV) калия.

В названиях соединений без внешней сферы комплексообразователь называется в именительном падеже без указания степени окисления.

3. Если в соединении комплексными являются и катион, и анион, название строится аналогично. Например

- а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ — тетрахлороплатинат(II) гексаамминплатины(II);
- б) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — гексанитритокобальтат(III) гексаамминкобальта(III).

4. В названиях соединений без внешней сферы комплексообразователь называется в именительном падеже без указания степени окисления. Например

- а) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$ — фосфатотетраамминхром;
- б) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4]$ — тетрахлорогексаамминплатина.

6.4. Классификация комплексных соединений

При классификации комплексных соединений обычно исходят из природы лигандов. Ниже рассмотрены важнейшие типы такой классификации.

1. *Аммиакаты и амины* — комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака или его производные: амины (метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, гидроксиламин, гидразин и др.), например: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{SO}_4$.

2. *Аквакомплексы* — комплексы, в которых лигандами являются молекулы воды: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Вода, входящая во внешнюю сферу, образует кристаллогидраты: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

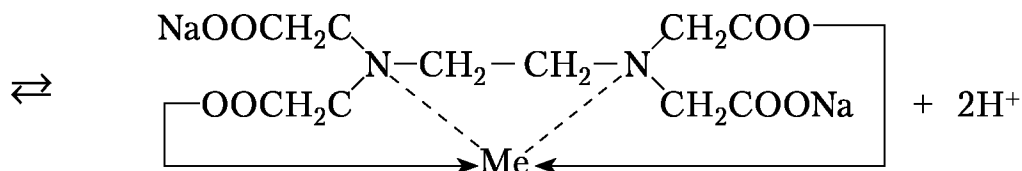
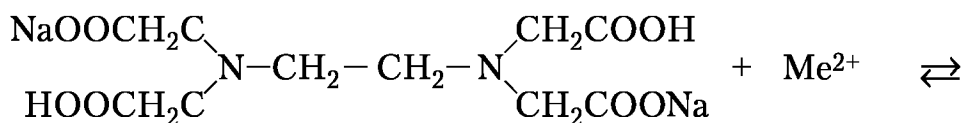
3. *Ацидокомплексы*. Лигандами являются анионы кислотных остатков: $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (их можно представить как продукт сочетания двух солей — $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN}$).

4. *Гидроксокомплексы*. Лигандами являются гидроксид-ионы: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и др.

5. *Полигалогениды* — комплексообразователь в них ион галогена, а лиганды — молекулы галогена. Они образуются в результате присоединения атомов галогенов к галогениду, например: $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$, $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)_6]$, $\text{K}[\text{I}(\text{Cl}_2)]$ и др.

6. *Многоядерные* комплексные соединения — содержат два или несколько комплексообразователей ($[(\text{NH}_3)_3\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$) или гетерополисоединения, в анионе которых содержатся ангидриды различных кислот, например $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ и др.

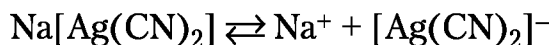
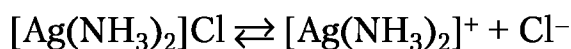
7. *Циклические или хелатные* комплексные соединения относятся к самым прочным внутрикомплексным соединениям. Они характерны для аминокарбоновых кислот. Например, комплекс металла с ЭДТА (этилендиаминтетраацетатом натрия) имеет вид



6.5. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения-неэлектролиты в водных растворах диссоциации не подвергаются, так как у них отсутствует внешняя сфера, например $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Комплексные соединения-электролиты диссоциируют на внешнюю и внутреннюю сферы, т.е. образуют комплексные ионы, например:



Такая диссоциация протекает почти полностью, на 100%.

Комплексные ионы в свою очередь подвергаются вторичной диссоциации, которая идет ничтожно мало:



Применяя закон действующих масс к обратимым процессам (6.1) и (6.2), получают выражения *констант нестойкости* комплексных ионов:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}; \quad (6.2a)$$

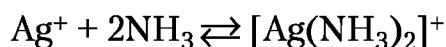
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1,0 \cdot 10^{-21}. \quad (6.2б)$$

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. В приведенных примерах комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более прочен, чем $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, так как имеет меньшее значение $K_{\text{н}}$.

Для характеристики устойчивости (прочности) комплексного иона применяют также величину, обратную константе нестойкости. Ее называют *константой устойчивости* ($K_{\text{уст}}$). Величины $K_{\text{н}}$ и $K_{\text{уст}}$ взаимосвязаны:

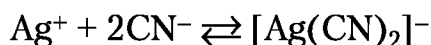
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}}.$$

Для иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{6,8 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^7,$$

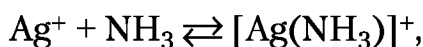
а для иона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$:



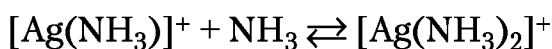
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{[[\text{Ag}(\text{CN})_6]^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-21}} = 1,0 \cdot 10^{21}.$$

Очевидно, чем выше $K_{\text{уст}}$, тем прочнее комплексный ион и тем больше его концентрация при равновесии.

Следует подчеркнуть, что как диссоциация комплексного иона, так и его образование являются процессами обратимыми и протекают *ступенчато*, как у слабых электролитов. Каждой ступени соответствует определенная величина константы устойчивости — $K_{\text{уст1}}$, $K_{\text{уст2}}$, ..., $K_{\text{устn}}$. Ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ будет иметь две константы устойчивости — $K_{\text{уст1}}$ и $K_{\text{уст2}}$:



$$K_{\text{уст1}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]},$$

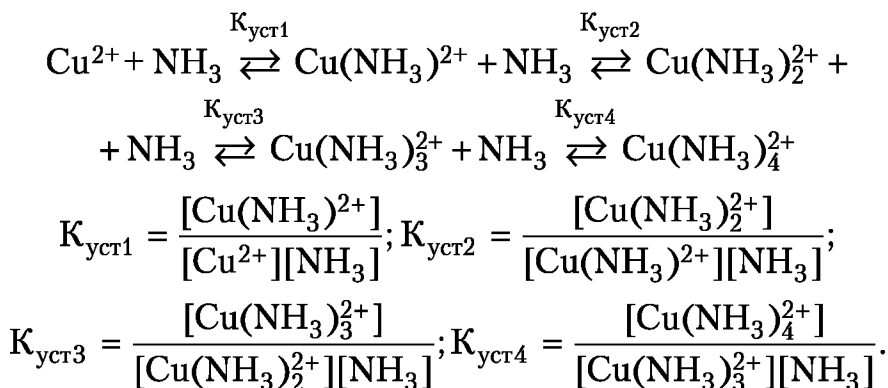


$$K_{\text{уст2}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]}.$$

Общая константа устойчивости комплексного иона $K_{\text{уст}}$ равна произведению констант отдельных стадий комплексообразования, т.е.

$$K_{\text{уст}} = K_{\text{уст1}} \cdot K_{\text{уст2}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,5 \cdot 10^7.$$

У иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ будет четыре константы устойчивости, так как комплексообразователь в четыре стадии присоединяет лиганд NH_3 :



Общая константа устойчивости:

$$K_{\text{уст}} = K_{\text{уст1}} \cdot K_{\text{уст2}} \cdot K_{\text{уст3}} \cdot K_{\text{уст4}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 2,1 \cdot 10^{13}.$$

Константы нестойкости и устойчивости некоторых комплексных ионов приведены в табл. 6.2. Более полный список констант нестойкости приведен в приложении, в табл. П.8.

Таблица 6.2

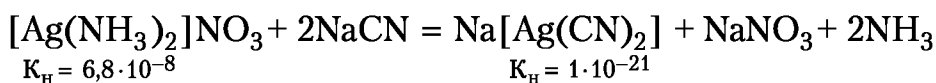
Константы нестойкости и устойчивости некоторых комплексных ионов в водных растворах при комнатной температуре

Комплексообразователь	Уравнение диссоциации комплексных ионов	K_H	$K_{уст}$
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$ $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	$6,8 \cdot 10^{-8}$ $1,0 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^7$ $1,0 \cdot 10^{21}$
Al^{3+}	$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	$2,0 \cdot 10^{-28}$	$5,0 \cdot 10^{27}$
Co^{3+}	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$	$1,3 \cdot 10^{35}$
Cu^{2+}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$ $[CuCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4Cl^-$	$4,6 \cdot 10^{-14}$ $2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{13}$ $5,0 \cdot 10^3$
Fe^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	$1,0 \cdot 10^{37}$
Pt^{2+}	$[PtCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Cl^-$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{16}$
Zn^{2+}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$ $[Zn(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$ $6,3 \cdot 10^{-18}$	$2,5 \cdot 10^9$ $1,6 \cdot 10^{17}$

6.6. Способы разрушения комплексных соединений

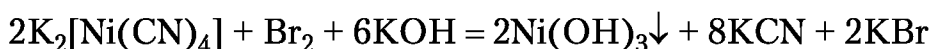
Комплексные соединения разрушаются в следующих случаях.

— Образование более прочного комплекса:

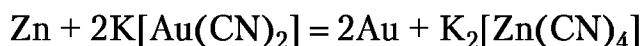


— Окислительно-восстановительные процессы:

а) окисление (комплексообразователь окисляется ($\text{Ni}^{+2} - 1\bar{\text{e}} = \text{Ni}^{+3}$) и переводится в осадок:



б) восстановление (комплексобразователь восстанавливается ($\text{Au}^{+1} + \bar{e} = \text{Au}$) и выделяется в свободном виде):



— Связывание комплексообразователя в осадок (наиболее эффективный способ).

Чем больше константа нестойкости и меньше произведение растворимости, тем более вероятно, что осадок с комплексообразователем образуется.

Для образования осадка Ag_2S нужна настолько ничтожная концентрация S^{2-} , что из растворов большинства комплексных соединений серебра этот осадок выпадает ($\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$).

— Связывание лигандов также ведет к разрушению комплексов. Так, если на раствор комплексной соли меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеющей сине-фиолетовую окраску, действовать какой-либо кислотой, например H_2SO_4 , то окраска изменится на бледно-голубую:



Комплекс разрушается, так как лиганд NH_3 переходит в ион аммония NH_4^+ , с которым комплекс не образуется.

6.7. Квантовомеханическое объяснение химической связи в комплексных соединениях

Для объяснения природы химической связи в комплексных соединениях в настоящее время применяют:

- метод валентных связей;
- теорию кристаллического поля;
- метод молекулярных орбиталей.

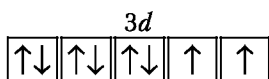
6.7.1. Метод валентных связей

Вид гибридизации и структура комплекса определяются электронным строением центрального иона и природой лиганда.

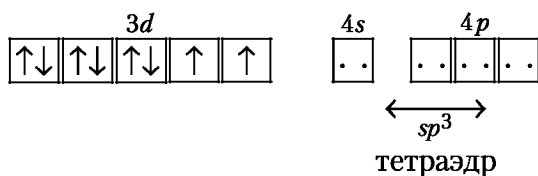
Химическая связь образуется по донорно-акцепторному механизму, причем лиганд выступает в качестве донора (предоставляет для образования связи готовые электронные пары), а комплекссообразователь — в качестве акцептора (предоставляет пустые ячейки).

Рассмотрим комплексы никеля с различными лигандами. Атом никеля имеет электронное строение валентных уровней $4s^2 3d^8$. Ион Ni^{2+} ($4s^0 3d^8$) является акцептором. При образовании комплексного иона тетрахлороникеля(II) донором является лиганд хлорид-ион, имеющий электронное строение валентного уровня $\text{Cl}^- 3s^2 3p^6$.

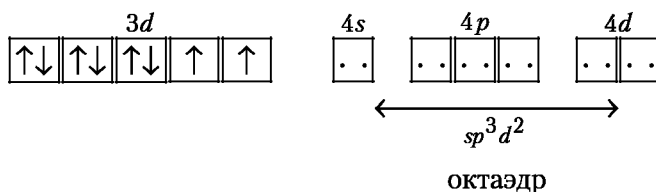
Распределение валентных электронов в ионе Ni^{2+} можно представить схемой



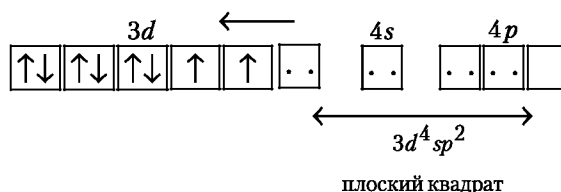
1. Комплексный ион тетрахлороникеля(II) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ парамагнитен, что объясняется наличием в валентном $3d$ -подуровне двух неспаренных электронов. Четыре лиганда Cl^- образуют sp^3 -донорно-акцепторные связи. Комплексный ион имеет тетраэдрическое строение.



2. Комплексный ион гексаамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ тоже парамагнитен и отличается достаточной прочностью ($K_{\text{н}} = 6 \cdot 10^{-9}$). Шесть лигандов образуют шесть гибридных sp^3d^2 -связей, и комплекс имеет форму октаэдра:



3) Комплексный ион тетрацианоникеля(II) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ диамагнитен и очень прочен ($K_{\text{н}} = 3 \cdot 10^{-16}$). Диамагнитные свойства объясняются отсутствием в ионе никеля непарных электронов, так как один из валентных электронов против правила Гунда перешел в уже занятую ячейку, освободив одну $3d$ -ячейку для электронной пары лиганда. Образуются четыре очень прочные гибридные связи $3d^4sp^2$ (участие в гибридизации внутреннего $3d$ -уровня обеспечивает большую прочность). Комплексный ион имеет плоское квадратное строение:



Координационному числу 2 отвечает sp -гибридизация и линейное строение.

Метод валентных связей (ВС) успешно объясняет связь координационного числа с геометрической формой комплекса, описывает магнитные свойства и предсказывает реакционную способность соединения. Однако оптические свойства (например, спектры поглощения) объяснить с позиций метода ВС нельзя.

6.7.2. Теория кристаллического поля

Теория кристаллического поля рассматривает воздействие поля лигандов на d -орбитали иона комплекссообразователя.

d -Орбитали имеют пять ориентаций в пространстве: орбиталь d_{z^2} — сконцентрирована вдоль оси z , орбиталь $d_{x^2-y^2}$ — вдоль осей x и y , тогда как орбитали d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} расположены по биссектрисам между осями (рис. 6.1).

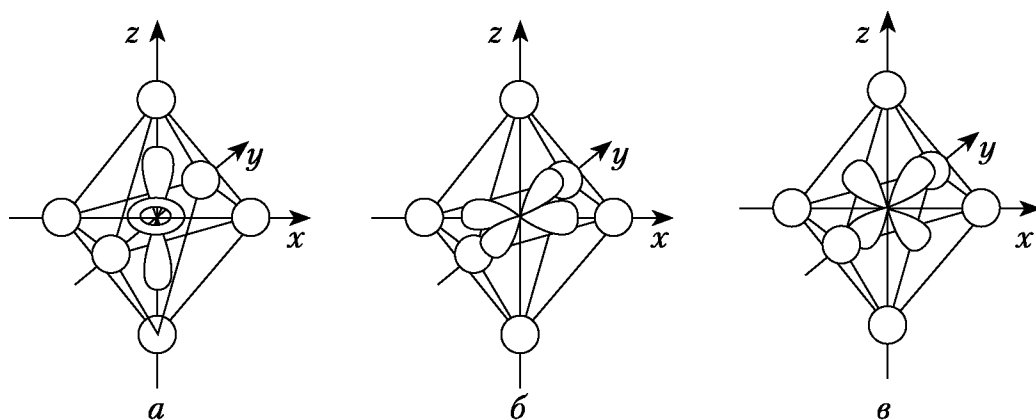


Рис. 6.1. Орбитали в октаэдрическом поле:

$a - d_{z^2}$; $б - d_{x^2-y^2}$; $в - d_{xy}$

В свободном атоме или ионе энергии всех d -электронов с одного уровня (любой ориентации) *одинаковы*.

В комплексном соединении между электронными оболочками d -электронов комплекссообразователя и *отрицательными лигандами* действуют силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии d -электронов.

Однако действие поля лигандов на d -электроны различной ориентации *неодинаково*.

Наибольшее воздействие испытывают d -электроны ориентации d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$.

Энергия d -орбиталей разной ориентации в поле лигандов становится различной, происходит расщепление их энергий на величину Δ .

Электроны ориентации d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ становятся электронами с высокой энергией и занимают ячейки с высокой энергией (d_{γ}).

Электроны ориентации d_{xy} , d_{zy} , d_{xz} становятся электронами с низкой энергией и занимают три ячейки с низкой энергией (d_{ϵ}).

Величина энергии расщепления Δ может быть как рассчитана теоретически (методами квантовой механики), так и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексного соединения.

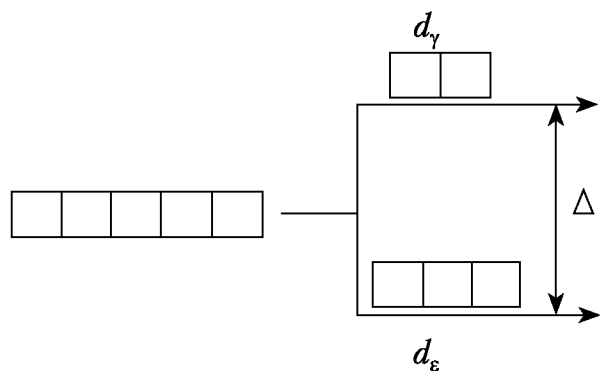


Рис. 6.2. Действие поля лигандов на d -электроны

Спектр поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях связан с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие.

Спектр поглощения (и окраска) большинства комплексных соединений обусловлены электронными переходами с d -орбитали низкой энергии (d_ϵ) на d -орбиталь с более высокой энергией (d_γ).

Этот переход определяет цвет комплексного соединения, так как энергия поглощения кванта света E равна энергии расщепления Δ .

Энергию расщепления Δ (Дж/моль) можно рассчитать по формуле

$$\Delta = E \cdot N = h \cdot \nu \cdot N = \frac{h}{\lambda} \cdot c \cdot N,$$

учитывая, что $\nu = 1/\lambda$, где N — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); c — скорость света ($3 \cdot 10^8$ м · с $^{-1}$); ν и λ — частота и длина волны поглощаемого света.

Окрашенным участкам ВО спектра соответствуют длины волн λ , перечисленные в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Соответствие цвета видимой области спектра длине волны

Цвет	Длина волны, нм	Цвет	Длина волны, нм
Фиолетовый	400—424	Желтый	575—585
Голубой	424—490	Оранжевый	585—647
Зеленый	490—575	Красный	647—710

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество оказывается окрашенным в дополнительный цвет (табл. 6.4).

Соответствие окраски вещества поглощаемой части спектра

Поглощаемая часть спектра	Окраска вещества
Фиолетовая	Зелено-желтая
Синяя	Желтая
Голубая	Оранжевая
Сине-зеленая	Красная
Зеленая	Пурпурно-фиолетовая
Красная	Зеленая

Пример

Энергия расщепления комплексного иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\Delta = 238,3$ кДж/моль. Какова окраска соединений Ti^{3+} в водных растворах?

Решение.

$$\Delta = (h \cdot c \cdot N) / \lambda;$$

$$\lambda = (h \cdot c \cdot N) / \Delta = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{238,3 \cdot 10^3} =$$

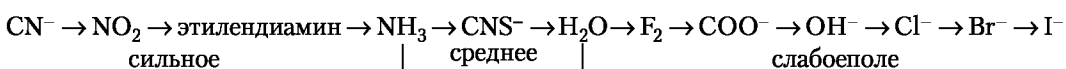
$$= 0,4998 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 499,8 \text{ нм} \approx 500 \text{ нм}.$$

Поглощаемый свет — зеленый, длина волны $\lambda = 500$ нм.

Окраска пурпурно-фиолетовая.

Величина Δ , характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов.

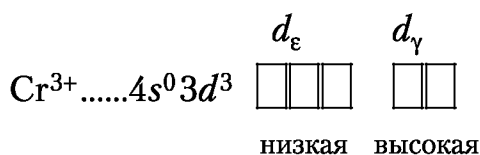
Порядок убывания силы поля лигандов (комплекс-октаэдр). По величине энергии расщепления электронов в поле лигандов их располагают в следующем порядке (так называемый *спектрохимический ряд*):



Теория кристаллического поля хорошо объясняет тот факт, что ионы, имеющие конфигурацию d^{10} , бесцветны (невозможен переход электронов с низкой d -орбитали на высокую). Например, ионы Cu^+ бесцветны ($s^0 d^{10}$), а Cu^{2+} — окрашены ($s^0 d^9$). По той же причине бесцветны ионы Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , имеющие конфигурацию d^{10} .

Низко- и высокоспиновые комплексы. Порядок заполнения d -ячеек электронами подчиняется правилу Гунда. Но когда будут

заполнены d -ячейки с низкой энергией (d_ϵ) тремя электронами, как у иона Cr^{3+}



для следующих электронов возникнут две альтернативы: заполнить уже занятую ячейку d_ϵ против правила Гунда (это требует затраты энергии P) или по правилу Гунда заполнить пустую ячейку d_γ с высокой энергией.

1. В случае слабого поля лигандов, т.е. небольшой величины энергии расщепления (если $\Delta < P$ — затрат против правила Гунда), электрон пойдет в пустую ячейку d_γ , спин будет высокий, образуется *высокоспиновый* парамагнитный комплекс.

2. В случае сильного поля лигандов, т.е. высокого значения энергии расщепления ($\Delta > P$), электроны пойдут в уже занятые ячейки с низкой энергией, в результате спаривания электронов спин уменьшится, и ион металла будет находиться в состоянии *низкоспинового* диамагнитного комплекса.

Примеры магнитных свойств комплексных соединений приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Характеристика ионов в октаэдрическом поле

Электрон	Ион	P , кДж/моль	Лиганд	Δ , кДж/моль	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	281,2	H_2O	166,7	Высокое
d^5	Mn^{2+}	304,2	H_2O	93,7	То же
	Fe^{3+}	359,9	H_2O	166,7	То же
d^6	Fe^{2+}	211,3	H_2O	124,7	То же
		211,3	CN^-	396,1	Низкое
d^7	Co^{3+}	252,0	I^-	155,8	Высокое
		252,0	NH_3	276,4	Низкое

Рассмотренные примеры относились к комплексам с октаэдрическим расположением лигандов. Аналогично можно рассмотреть свойства комплексов и с другим строением, например тетраэдрическим.

Теория кристаллического поля устанавливает количественную взаимосвязь между *магнитными и спектральными* характе-

ристиками комплексов, что не удастся сделать с помощью метода валентных связей. Но она не смогла объяснить некоторые вопросы, например силу поля лигандов и возможность образования ряда комплексов с органическими лигандами — дибензолхрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и их аналогов. Теория кристаллического поля учитывает влияние лигандов на центральный ион, не принимая во внимание участие электронов лигандов в образовании химических связей с центральным ионом.

Метод молекулярных орбиталей (МО) стал в настоящее время ведущим и наиболее плодотворным в теории строения комплексных соединений. Приложение метода МО к объяснению строения комплексных соединений рассматривается в специальных монографиях.

6.8. Примеры решения задач

1. Вычислите концентрацию и массу (m) ионов Cd^{2+} в 0,1 М растворе тетрациано(II)кадмата калия ($K_{\text{нест}} = 7,8 \cdot 10^{-18}$), содержащем, кроме того, 0,01 моль/л KCN (в моль/л и г/л).

Решение. Формула тетрациано(II)кадмата калия — $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$. Комплексная соль диссоциирует ступенчато:

1-я ступень: $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4] \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ (диссоциация на 100%);

2-я ступень: $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$ (диссоциация идет ничтожно мало).

Константа нестойкости — константа равновесия для второй ступени:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}} = 7,8 \cdot 10^{-18}.$$

Выразим отсюда концентрацию иона $[\text{Cd}^{2+}]$ и учтем, что концентрация ионов CN^- равна концентрации KCN, т.е. 0,01 моль/л (количеством ионов CN^- , образующихся при диссоциации комплексного иона по 2-й ступени, можно пренебречь):

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K \cdot [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4} = \frac{7,8 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-1}}{10^{-8}} = 7,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Массу ионов кадмия можно рассчитать, умножив значение концентрации моль/л на молярную массу кадмия (112,4 г):

$$m(\text{Cd}^{2+}) = 7,8 \cdot 10^{-11} \cdot 112,4 = 8,77 \cdot 10^{-9} \text{ г}.$$

Контрольные вопросы и задания¹

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие частицы могут быть комплексообразователями? Приведите примеры.
3. Какие частицы могут быть лигандами? Приведите примеры.
4. Какие факторы влияют на координационное число комплексообразователя?
5. Приведите примеры моно- и бидентатных лигандов.
6. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных ионах и соединениях:
а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$; б) $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$; в) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$;
г) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; д) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; е) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.
7. Напишите уравнения следующих реакций комплексообразования в молекулярном и ионном виде:
а) $\text{AlCl}_3 + \text{NaOH}$ (избыток) \rightarrow
б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ (избыток) \rightarrow
в) $\text{CdSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ (избыток) \rightarrow
г) $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ (избыток) \rightarrow
8. Приведите примеры комплексных соединений, относящихся к следующим классам:
а) аммиакаты; б) аквакомплексы;
в) гидрокомплексы; г) ацидосоединения.
9. Дайте названия следующим комплексным соединениям и определите, к какому классу они относятся:
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2]$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.
10. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений:
а) бромид гексаамминкобальта(III);
б) трифторгидроксоберрилат магния;
в) трифторотриаквахром;
г) диамминтетрахлороплатина.
11. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных соединений:
 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$; $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$.

¹ Ответы на вопросы, помеченные знаком «*», приведены в конце учебника.

12. Расположите следующие комплексные ионы в порядке возрастания их устойчивости:

- а) $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ ($K_{\text{н}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$);
- б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$);
- в) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-13}$);
- г) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-21}$).

13. Объясните, почему раствор комплексной соли $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ с сероводородом образует осадок, а со щелочью KOH — не образует.

14*. Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^-$ составляет $1 \cdot 10^{-21}$. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,05 М растворе $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем, кроме того, 0,01 моля KCN в литре раствора.

15. С точки зрения метода валентных связей объясните, какую форму имеет ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, если известно, что он парамагнитен.

Тесты

1. Укажите название соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_4\text{Cl}]$:

- 1) хлоротетрацианонитратоферрат(II) аммония;
- 2) хлорид тетрацианонитроаммин железа(III);
- 3) хлоротетрацианонитрозоферрат(III) аммония;
- 4) цианид хлоронитритодиааммин железа(II).

2. Укажите координационную формулу роданида дицианотетрааммин хрома(III):

- 1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]\text{CNS}$;
- 2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})_2]\text{CN}$;
- 3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_3]\text{CNS}$;
- 4) $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_4(\text{CNS})_2]\text{CN}$.

3. Укажите, какая кислота является более сильной — HCN или $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$:

- 1) обе сильные; 2) $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_2]$; 3) обе слабые; 4) HCN .

4. Укажите, какое основание является более сильным — $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$:

- 1) оба слабые; 2) $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 3) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$; 4) оба сильные.

5. Укажите ионы, преимущественно образующиеся при диссоциации в водном растворе соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$:

- 1) $\text{Cr}^{3+} + 6\text{NH}_3 + \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$;
- 2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- 3) $\text{Cr}^{3+} + 6\text{NH}_3 + [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- 4) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^-$.

6. Зная, что комплексообразователем является ион Cr^{3+} , укажите величину и знак заряда комплексного иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CN})_2\text{SO}_4]^x$:

- 1) +1; 2) +3; 3) 0; 4) -1.

7. Определите координационное число и заряд комплексообразователя в соединении $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$:

- 1) 6 и +3; 2) 6 и +2; 3) 4 и +3; 4) 2 и +3.

8. Укажите, какое из приведенных комплексных соединений является ацидокомплексом:

- 1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; 2) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; 3) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; 4) отсутствует.

9. Напишите формулу аквасульфата тетраамминмеди(II) и с точки зрения метода валентных связей укажите, какую форму будут иметь молекулы этого комплексного соединения:

- 1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$, октаэдр;
2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, октаэдр;
3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тетраэдр;
4) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]\text{SO}_4$, тетраэдр.

10. С точки зрения теории кристаллического поля укажите, какой из приведенных лигандов вызывает наибольшее расщепление энергетических уровней в октаэдрическом строении комплекса — CNS^- , NH_3 , CN^- , OH^- :

- 1) OH^- ; 2) CN^- ; 3) CNS^- ; 4) NH_3 .

Лабораторные работы

Работа № 8. Получение и изучение свойств комплексных соединений

Приборы и реактивы: штатив для пробирок, роданид аммония (сухой), амловый спирт, бензол.

Растворы: сульфата цинка, сульфата никеля, сульфата кадмия, нитрата ртути(II), хлорида кобальта, гидроксида натрия (2 н.), соляной кислоты (2 н.), гидроксида аммония (2 н., 25%-ный), сульфида натрия (2 н.), иодида калия (0,1 н.), оксалата аммония (2 н.), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Опыт 1. Получение аммиаката никеля и изучение его свойств

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В пробирку внести по 3—4 капли растворов сульфата никеля(II) и щелочи. Отметить выпадение осадка гидроксида никеля и его цвет. К полученному осадку добавить по каплям 25%-ный раствор аммиака до растворения осадка. Отметить окраску полученного раствора и сравнить его с окраской ионов Ni^{2+} в растворе сульфата никеля. Присутствием каких ионов об-

условлена окраска раствора? Написать ионное и молекулярное уравнения реакций получения гидроксида никеля(II) и растворения его в аммиаке, учитывая, что координационное число никеля(II) равно шести. Назвать комплексное соединение. К какому классу неорганических соединений оно относится? Написать выражение и числовое значение константы нестойкости комплексного иона.

Опыт 2. Получение ацидокомплекса ртути и изучение его свойств

В две пробирки внести по 2—3 капли раствора нитрата ртути(II). Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в другую добавить по каплям раствор иодида калия до полного растворения образующегося вначале оранжевого осадка иодида ртути(II). Испытать оба раствора на присутствие ионов Hg^{2+} , добавив в каждую пробирку по 2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия.

В какой пробирке не обнаружено присутствие ионов Hg^{2+} ? Почему? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций образования осадка иодида ртути(II), растворения его в избытке иодида калия (координационное число ртути(II) равно четырем), качественной реакции на ион Hg^{2+} с образованием осадка HgO . Назвать комплексное соединение, написать выражение и числовое значение константы нестойкости комплексного иона, сравнить устойчивость комплексных соединений ртути и серебра с одинаковыми лигандами.

Опыт 3. Получение соединения, содержащего комплексные катион и анион

Опыт проводить в вытяжном шкафу!

В пробирку внести 2 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 4 капли раствора NiSO_4 . К полученному осадку гексацианоферрата(II) никеля(II) добавить по каплям 25%-ный раствор аммиака. Наблюдать образование бледно-лиловых кристаллов комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнения всех происходящих в данном опыте реакций, назвать комплексные соединения.

Опыт 4. Влияние концентрации раствора на комплексообразование

В пробирку внести 3—4 капли раствора хлорида кобальта(II) и добавить по каплям насыщенный раствор роданида аммония NH_4CNS до образования соединения ярко-синего цвета. Раствор разделить на две части. К первой части добавить 5—7 капель амилового спирта, ко второй — столько же воды. Отметить окраску полученных растворов. Сделать вывод об устойчивости комплексного соединения в разбавленных и насыщенных растворах.

Опыт 5. Влияние природы *d*-элемента на комплексообразование

В две пробирки внести по 2—3 капли растворов: в одну — сульфата цинка, в другую — сульфата кадмия. Добавить по каплям раствор щелочи NaOH до образования белых осадков. К полученным осадкам добавить еще по 1—2 капли избытка щелочи. Что наблюдается? Написать уравнения

соответствующих реакций получения гидроксидов и растворения гидроксида цинка в избытке щелочи с образованием гидроксокомплекса. Назвать комплексное соединение цинка.

Повторить опыт, заменив раствор щелочи раствором гидроксида аммония. Наблюдать растворение осадков гидроксидов цинка и кадмия. Написать уравнения реакций образования аммиачных комплексов. В чем принципиальное различие между процессами растворения гидроксидов *d*-элементов в щелочах и растворе аммиака?

Опыт 6. Разрушение комплексов

а) Осаждение комплексообразователя.

В четыре пробирки внести по 1—2 капли раствора сульфата меди. В две из них (первую и вторую) добавить по каплям 1 н. раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли меди. Отметить цвет осадка основной соли и раствора полученного комплексного соединения. Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди с избытком аммиака, учитывая, что координационное число меди равно четырем.

Испытать действие оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и сульфида натрия Na_2S на растворы простой и комплексной солей меди. В первую (комплексная соль меди) и третью (простая соль меди) пробирки добавить по 4—5 капель раствора оксалата аммония, а во вторую (комплексная соль меди) и четвертую (простая соль меди) — такой же объем раствора сульфида натрия. В каких пробирках образовались осадки?

Написать уравнения соответствующих реакций. Сравнить величины константы нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и произведений растворимости оксалата ($\text{IP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = 10^{-8}$) и сульфида ($\text{IP}_{\text{CuS}} = 10^{-36}$) меди. Почему при добавлении оксалата аммония к раствору комплексной соли меди осадок не выпадает?

б) Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.

В пробирку внести 8—10 капель 0,1 н. раствора иодида калия, 6—8 капель 2 н. раствора соляной кислоты и 5—6 капель бензола. Отметить, что бензол остается бесцветным. К содержимому пробирки добавить 1 микрошпатель кристаллов гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и перемешать стеклянной палочкой. Дать отстояться раствору. По изменению окраски бензола убедиться в выделении свободного иода. Написать уравнение соответствующей реакции, учитывая, что $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ переходит в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Соляную кислоту в уравнении не учитывать. Составить схему ионно-электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

Работа № 9. Синтез двойных и комплексных солей

Техника безопасности при выполнении лабораторной работы

Отмеряя нужные объемы концентрированных растворов аммиака и других растворов в вытяжном шкафу, следите, чтобы растворы не попадали на руки.

Соблюдайте аккуратность при работе с электроплитами и водоструйным насосом.

Растворы из склянки под воронкой Бюхнера сливать в специальные емкости под тягой.

Приборы и реактивы: технические весы, водоструйные насосы с воронкой Бюхнера, кристаллизатор со льдом или снегом, микроскоп, пипетки (емкостью 5, 10 мл), стаканы (емкостью 10, 50, 100 мл), мерные цилиндры (на 10, 20, 25 мл), стеклянные палочки, фильтровальная бумага, часовые стекла, сушильный шкаф, электроплитка.

Растворы: аммиака (конц.), хлорида аммония (конц.), нитрата свинца (1 М), гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,5 М); соли (0,5 М): сульфат меди, сульфат аммония, хлорид никеля; сульфат никеля, сульфат калия. Набор пробирок и реактивов для качественных реакций: реактив Несслера, растворы гексанитритокобальтата(III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (кобальтинитрита натрия), винной кислоты, гидротартрата натрия, диметилглиоксима, гидроксида натрия, 8-оксихинолина, хлорида бария, нитрата кальция, нитрата серебра, дифениламина (в концентрированной серной кислоте), ализарина; ацетатного буферного раствора (pH = 5). Растворы 50%-ные: метилового спирта, водного раствора ацетона.

Синтез двойных солей (Образец расчета)

Получить двойную соль согласно индивидуальному заданию. Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход.

Пример

Получить двойную соль сульфатов аммония и меди $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$, исходя из 1 г медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Расчет. Для получения двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ (M = 400) надо взять: на 1 моль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (M = 249,68) — 1 моль $(NH_4)_2SO_4$ (M = 132,15) и 1 моль H_2O (M = 18).

Количество вещества n (для 1 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и необходимые навески (в г) остальных компонентов этой соли будут равны:

$$\text{для } (CuSO_4 \cdot 5H_2O): \quad n = \frac{m(CuSO_4 \cdot 5H_2O)}{M(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} = \frac{1}{249,68} = 0,004.$$

Масса (m) сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, необходимая для синтеза, будет равна:

$$m = n M((NH_4)_2SO_4) = 0,004 \cdot 132,15 = 0,529 \approx 0,53 \text{ г.}$$

Из таблицы растворимости солей (табл. 6.6) видно, что при кипении (373 К) в 100 г раствора растворяется 50,8 г сульфата аммония.

Для получения насыщенного раствора сульфата аммония навеску в 0,53 г $(NH_4)_2SO_4$ следует растворить примерно в 1 мл кипящей воды.

Теоретический выход соли. Масса m (в г) синтезированной двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ из 0,004 моль $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ будет равна:

$$m = n M((NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O) = 0,004 \cdot 400 = 1,6 \text{ г,}$$

т.е. теоретический выход соли — 1,6 г.

Отношение массы синтезированной соли к теоретическому выходу даст практический выход продукта.

Таблица 6.6

Растворимость солей в 100 г раствора в пересчете на безводную соль

T, K	Количество соли, г	Твердая фаза	T, K	Количество соли, г	Твердая фаза
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		K_2SO_4	K_2SO_4
273	41,4		273	6,87	
283	42,2		283	8,47	
293	43,0		293	10,03	
313	44,8		313	13,1	
333	46,8		333	15,4	
353	48,8		353	17,6	
373	50,8		373	19,4	
	NiSO_4			$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
273	21,4	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	273	23,8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
288	25,5		293	25,1	
303	29,8	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	313	31,5	
333	35,4		333	37,1	
353	38,7	$\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	353	42,2	
373	43,4		373	47,1	
	CuSO_4			NH_4Cl	
273	12,9	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	273	23,0	NH_4Cl
298	18,7		293	27,1	
313	22,8		313	31,4	
333	28,1		333	35,6	
353	34,9		353	39,6	
373	42,4		373	43,6	

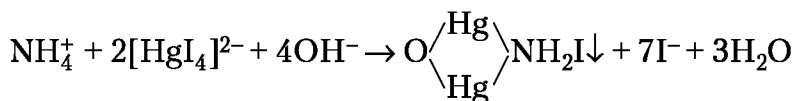
Навеску медного купороса, взвешенную на технических весах, растворить при нагревании в 1 мл кипящей воды. Из рассчитанного количества сульфата аммония приготовить насыщенный при 373 К раствор. Слить горячие растворы сульфатов меди и аммония, перемешать стеклянной палочкой и поставить кристаллизоваться в емкость со льдом. Выпавшие кристаллы двойной соли отфильтровать на воронке Бюхнера. Несколько крупинок осадка поместить на стеклянную пластинку и рассмотреть под микроскопом (сравнить с кристаллами медного купороса). Остальной осадок на фильтровальной бумаге поместить в сушильный шкаф, высушить, взвесить и рассчитать практический выход.

Определить, какие ионы находятся в растворе двойной соли, для чего несколько кристаллов полученной соли растворить в воде и провести реакции на ионы NH_4^+ , K^+ , Cu^{2+} , SO_4^{2-} и другим по методам, описанным ниже

Частные реакции на ионы

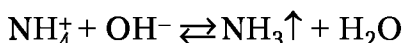
Реакции для обнаружения NH_4^+ -ионов

1. *Реактив Несслера* — раствор комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ в KOH образует с растворами солей аммония характерный красно-бурый осадок:



Реактив Несслера содержит щелочь, из-за чего в присутствии ионов тяжелых металлов наблюдается выпадение гидроксидов этих металлов. Поэтому, если есть подозрения на присутствие ионов тяжелых металлов, реакцию проводят следующим образом: к 2–3 каплям анализируемого раствора прибавляют избыток NaOH для осаждения гидроксидов металлов, затем, отцентрифуговав осадок, к отделенному от него центрифугату прибавляют реактив Несслера.

2. *Едкие щелочи* NaOH , KOH выделяют из растворов соли аммония при нагревании газообразный аммиак:



Поместить на часовое стекло 1–2 капли раствора соли аммония, 3–4 капли раствора щелочи и слегка нагреть. Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху.

Реакции для обнаружения K^+ -ионов

1. *Гексанитритокобальтат(III) натрия* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает с растворами солей калия желтый осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

К 1 капле анализируемого раствора прибавить 1–2 капли реагента $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и перемешать.

2. *Винная кислота* $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и ее кислая соль, гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, дают с растворами солей калия белый кристаллический осадок $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

К 4–5 каплям анализируемого раствора прибавить такое же количество раствора $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Перемешать содержимое стеклянной палочкой и слегка потереть палочкой о стенки пробирки для ускорения образования осадка.

Реакции для обнаружения Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, Al^{3+} -ионов

1. *Едкие щелочи* NaOH и KOH образуют с Cu^{2+} голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, чернеющий при нагревании.

2. Диметилглиоксим (реактив Чугаева) образует с Ni^{2+} внутрикомплексное соединение — осадок ярко-красного цвета.

На 1 каплю раствора, содержащего Ni^{2+} , подействовать 1 каплей реагента в присутствии 1 капли NH_4OH .

3. *8-оксихинолин* образует с ионами Al^{3+} в присутствии ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 5$) зеленовато-желтый кристаллический осадок $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$.

Реакции для обнаружения SO_4^{2-} -, Cl^- - и NO_3^- -ионов

1. *Хлорид бария* BaCl_2 образует с ионом SO_4^{2-} белый осадок BaSO_4 , нерастворимый в кислотах.

2. *Микрокристаллоскопическая реакция*. К 1 капле исследуемого на SO_4^{2-} раствора прибавить 1 каплю раствора $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и нагреть до появления каемки. Образуются кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. *Нитрат серебра* AgNO_3 дает с Cl^- белый творожистый осадок AgCl .

4. *Дифениламин* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ является реагентом на ион NO_3^- .

На тщательно вымытое и досуха вытертое часовое стекло поместить 1 каплю раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 . Туда же на кончике чистой стеклянной палочки внести немного испытуемого раствора нитрата и перемешать. В присутствии NO_3^- появляется интенсивно-синяя окраска вследствие окисления дифениламина образующейся азотной кислотой.

Эту же реакцию дают ионы NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} и другие окислители, имеющие достаточно высокий стандартный потенциал.

Синтез комплексных солей (образец расчета)

Получить комплексную соль согласно индивидуальному заданию. Рассчитать, если требуется по заданию, нужное количество компонентов, теоретический выход продукта. Рассмотреть полученные кристаллы под микроскопом, провести качественный анализ на ионы. Взвесить полученную соль, определить выход продукта по реакции в процентах. Сдать синтезированную соль лаборанту.

Пример

Получить комплексную соль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, исходя из 1 г хлорида никеля NiCl_2 .

Расчет выхода соли.

Количество вещества n (NiCl_2) в 1 г равно

$$n = \frac{m(\text{NiCl}_2)}{M(\text{NiCl}_2)} = \frac{1}{129,6} = 0,0077 \text{ моль.}$$

Масса m (в г) синтезированной комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ из 0,0077 моль NiCl_2 будет равна

$$m = n(\text{NiCl}_2) \cdot M([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2) = 0,0077 \cdot 231,6 = 1,79 \text{ г,}$$

т.е. теоретический выход соли — 1,79 г.

Приготовить 20 мл аммиачного раствора хлорида аммония (раствор № 1), для чего смешать 10 мл концентрированного аммиака с 10 мл концентрированного раствора NH_4Cl .

Навеску исходной соли NiCl_2 (~1 г), взвешенную на технических весах, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды (1–2 мл). К раствору прибавлять постепенно концентрированный раствор аммиака до изменения исходного зеленого цвета раствора на синий (~10–15 мл).

Затем к этому синему раствору прибавить из приготовленного вначале аммиачного раствора хлорида аммония (раствор № 1) 12 мл и тщательно перемешать стеклянной палочкой, касаясь стенок стакана (создавая трением центры кристаллизации комплекса). Добавить 3–5 мл этилового спирта. Наблюдать выпадение осадка и изменение его цвета на лилово-фиолетовый. Оставшиеся 8 мл аммиачного раствора № 1 пойдут на промывание осадка при фильтровании.

Дать отстояться образовавшемуся осадку в кристаллизаторе со льдом, отфильтровать на воронке Бюхнера, осторожно промыть раствором № 1 оставшейся смеси NH_4Cl и NH_4OH , а затем небольшим количеством этилового спирта. Высушить полученную соль в сушильном шкафу, взвесить и сдать лаборанту. Вычислить процент выхода соли.

Задание 1

Получить двойную соль сульфатов аммония и меди $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, исходя из 1,5 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход (см. «Синтез двойных солей (образец расчета)»).

Выполнение. 1. 1,5 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ взвесьте на технических весах и растворите при нагревании в ~1,5 мл кипящей воды. Рассчитайте массу (m) сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, необходимого для синтеза, и приготовьте из него насыщенный раствор, применяя кипящую воду.

Слейте горячие растворы сульфатов меди и аммония, перемешайте стеклянной палочкой и поставьте кристаллизаторы при 0°C. Выпавшие кристаллы отделите фильтрованием, рассмотрите под микроскопом и сравните с кристаллами медного купороса. Проведите качественный анализ на ионы. Для этого несколько кристаллов полученной соли растворите в воде и проделайте реакции на ионы NH_4^+ , Cu^{2+} , SO_4^{2-} .

2. Ответьте на следующие вопросы:

— напишите формулу аквасульфатотетраамминмеди(II), объясните, на какие ионы диссоциирует она в водном растворе; напишите выражение константы нестойкости этой соли и приведите ее численное значение;

— с точки зрения метода валентных связей объясните, какую форму будут иметь молекулы этого комплексного соединения;

— с точки зрения теории кристаллического поля рассчитайте окраску этого комплексного соединения, если энергия расщепления $\Delta = 209 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Задание 2

1. Получите комплексную соль $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, исходя из 5 г соли NiCl_2 .

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль

и рассчитать ее теоретический выход (см. «Синтез двойных солей (образец расчета)»).

Выполнение. 1. 5 г NiCl_2 , взвешенного на технических весах, растворите в 5 мл дистиллированной воды. К раствору прибавьте концентрированный раствор аммиака до полного растворения выпадающего осадка. Приготовьте 30 мл аммиачного раствора хлорида аммония, для чего смешайте 15 мл концентрированного раствора аммиака с 15 мл концентрированного раствора NH_4Cl ; 12 мл этого раствора (а остальной раствор оставить для промывания осадка) прибавьте к ранее полученному раствору NiCl_2 .

Дать осадку отстояться, отфильтровать его на воронке Бюхнера и осторожно промыть сначала оставленным для промывания приготовленным аммиачным раствором NH_4Cl , а затем небольшим количеством этилового спирта. Высушите полученную соль на фильтровальной бумаге в сушильном шкафу, взвесьте и сдайте лаборанту. Вычислите процент выхода соли.

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать уравнение диссоциации этой комплексной соли;
- написать выражение для константы нестойкости и привести ее числовое значение;
- дать название комплексной соли и указать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы;
- с точки зрения метода валентных связей объяснить, какую форму имеет ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, если известно, что он парамагнитен;
- вычислить энергию расщепления d -подуровня комплексного иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, если для него максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 365 нм.

Задание 3

1. Получить двойную соль сульфатов калия и меди $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, исходя из 1 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход (см. «Синтез двойных солей (образец расчета)»).

Выполнение. 1 г медного купороса растворить при нагревании в 2 мл воды. Насыщенный раствор сульфата калия приготовить, растворяя 0,7 г K_2SO_4 в 3 мл воды при нагревании почти до 100°C . Слить горячие растворы меди и калия, перемешать стеклянной палочкой и поставить кристаллизатор при 0°C . Выпавшие кристаллы рассмотреть под микроскопом и сравнить с кристаллами медного купороса.

Определить, какие ионы находятся в растворе. Для этого несколько кристаллов полученной соли растворить в воде и провести реакции на ионы K^+ , Cu^{2+} , SO_4^{2-} .

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать уравнение диссоциации синтезированной двойной соли;
- написать формулу этой соли в виде комплексного соединения и дать название. Прочен ли этот комплекс?

- дать название комплексной соли $K_4[Fe(CN)_6]$, указать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы, написать выражение для константы нестойкости соли и привести ее числовое значение;

- указать тип гибридизации атомных орбиталей иона Fe^{2+} и пространственную форму иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, если известно, что он диамагнитен;

- объяснить, почему ионы Cu^+ бесцветны, а ион Cu^{2+} окрашен.

Задание 4

1. Получить комплексную соль $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ исходя из навески 3 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход (см. «Синтез комплексных солей (образец расчета)»).

Выполнение. 3 г медного купороса, взвешенного на технических весах, растворить в 5 мл дистиллированной воды. Нагреть до кипения, после чего при энергичном перемешивании стеклянной палочкой постепенно прибавить к нему концентрированный раствор аммиака до растворения выпавшего вначале осадка. Затем к полученному раствору при перемешивании прибавить небольшими порциями 5 мл этилового спирта. Выделившуюся соль отфильтровать через воронку Бюхнера, высушить на фильтровальной бумаге в сушильном шкафу, взвесить и сдать лаборанту. Вычислить процент выхода соли.

Провести частные реакции на ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} .

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать уравнение диссоциации синтезированного комплексного соединения;

- дать название комплексной соли;

- написать выражение для константы нестойкости; выписать из справочника ее числовое значение;

- с точки зрения метода валентных связей объяснить, какую форму будут иметь молекулы этого комплексного соединения;

- для комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ полоса поглощения находится при 3040 Å, а для $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ — при 3650 Å; определить, какова энергия электронных переходов и как изменяется сила поля лигандов при переходе от NH_3 к H_2O .

Задание 5

1. Получить двойную соль сульфатов аммония и никеля $(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход (см. «Синтез двойных солей (образец расчета)»).

Выполнение. Приготовить два насыщенных при 80°C раствора: 7 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворить в 16,5 мл воды и 3,2 г $(NH_4)_2SO_4$ растворить в 4 мл воды (навески взвесить на технических весах и растворить в указанных объ-

емах дистиллированной воды при нагревании). Растворы слить, перемешать и охладить при 0°C. Выпавшие кристаллы рассмотреть под микроскопом и сравнить с кристаллами $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Несколько кристаллов двойной соли растворить в воде и определить, какие ионы находятся в растворе (продумать частные реакции на ионы Ni^{2+} , NH_4^+ и SO_4^{2-}).

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать формулу синтезированной соли в виде комплексного соединения. Прочен ли этот комплекс?
- дать название комплексной соли $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, указать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы;
- написать уравнение диссоциации этой соли и выражение для константы нестойкости, привести ее числовое значение;
- определить тип гибридизации атомной орбитали иона Ni^{2+} и пространственную структуру комплексного иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, если известно, что он диамагнитен;
- какова окраска соединений никеля(II) в водных растворах, если для иона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ энергия расщепления равна $180,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

Задание 6

1. Получите комплексную соль $[\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_3$.

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитайте ее теоретический выход (см. «Синтез комплексных солей (образец расчета)»).

Выполнение. К 10 мл 0,5 М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавить 15 мл 1 М раствора нитрата свинца и равный объем (25 мл) 50%-ного водного раствора ацетона. Смесь поместить для кристаллизации в снег или лед. Кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера, высушить на фильтровальной бумаге и взвесить.

Рассчитать выход синтезированного вещества в процентах от теоретического. Рассмотреть вид полученных кристаллов под микроскопом. Объяснить, для чего используется водный раствор ацетона. Испытать отношение полученного вещества к воде, разбавленной серной кислоте, раствору иодистого калия.

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать уравнение диссоциации синтезированной соли, выражение для константы нестойкости, привести ее числовое значение;
- дать название комплексной соли, указать комплексообразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы;
- с точки зрения метода валентных связей объяснить, диамагнитен или парамагнитен ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- объяснить, почему соединения меди(I) не окрашены, а соединения меди(II) окрашены;
- для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ энергия расщепления d -подуровня иона Fe^{3+} составляет $933,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При какой длине волны находится максимум поглощения видимого света этим ионом?

Задание 7

1. Получить алюмоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, исходя из 1,0 г сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (см. «Синтез двойных солей (образец расчета)»).

Рассчитать нужное количество (в г) компонентов по формуле соли, заданной для синтеза. После завершения синтеза взвесить полученную соль и рассчитать ее теоретический выход.

Выполнение. Приготовить два горячих раствора, содержащих 1,0 г сульфата алюминия в 1,0 мл воды и 0,2 г сульфата аммония в 0,5 мл воды. Растворы слить, перемешать и охладить до 0°C . Выпавшие кристаллы отфильтровать и высушить на фильтровальной бумаге в сушильном шкафу. Полученную двойную соль взвесить и вычислить выход в процентах.

Рассмотреть полученные кристаллы под микроскопом. Часть кристаллов растворить в воде и провести частные реакции на составляющие соль ионы.

2. Ответьте на следующие вопросы:

- написать уравнение диссоциации синтезированной соли;
- дать название комплексному соединению $\text{H}[\text{AuCl}_4]$;
- указать комплексобразователь, лиганды, координационное число, внутреннюю и внешнюю сферы, написать уравнение диссоциации этого соединения, выражение для константы нестойкости, ее числовое значение;
- определить пространственную структуру иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, если известно, что он диамагнитен;
- для комплексного иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ энергия расщепления d -подуровня $\Delta = 111,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Указать, при какой длине волны находится максимум поглощения видимого света ионом Co^{2+} .

Ответы к контрольным вопросам

Гл. 5: 8 — 49; 10а — 0,604 В, 10б — 1,03 В.

Гл. 6: 14 — $5 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

Номера правильных ответов к тестам

Глава	Номер вопроса									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2	3	3	2	1	4	4	4	2	2
2	1	3	4	1	3	2	4	2	2	4
3	2	3	2	4	3	4	1	2	1	4
4	3	1	2	3	5	3	3	2	5	4
5	4	2	1	2	4	5	5	1	5	4
6	3	1	2	3	2	4	1	2	3	2

Приложение

Таблицы физико-химических констант различных веществ

Таблица П.1

Плотность водных растворов $K_2Cr_2O_7$

Концентрация растворов, %	Плотность, г/см ³	Концентрация растворов, %	Плотность, г/см ³
1	1,0052	6	1,0408
2	1,0122	7	1,0481
3	1,0193	8	1,0554
4	1,0264	9	1,0628
5	1,0336	10	1,0703

Таблица П.2

Степень диссоциации различных электролитов (при $C_m = 1$ моль/л, $t = 25$ °C)

Сильные электролиты	α , %	Электролиты средней силы	α , %	Слабые электролиты	α , %
HNO ₃	82,0	H ₃ PO ₄	29,0	CH ₃ COOH	1,36
HCl	78,4	H ₂ SeO ₄	20,0	H ₂ CO ₃	0,17
H ₂ SO ₄	58,0	HF	8,0	H ₂ S	0,07
KOH	77,0			HCN	0,01
NaOH	73,0			NH ₄ OH	1,4

Таблица П.3

Константы диссоциации воды и некоторых слабых кислот и оснований в водных растворах при 18 °C

Соединения	Степень диссоциации	$K_{\text{дисс}}$
Вода H ₂ O	I	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Азотистая кислота HNO ₂	I	$4,6 \cdot 10^{-4}$

Соединения	Степень диссоциации	$K_{\text{дисс}}$
Ортоборная кислота H_3BO_3	I	$5,3 \cdot 10^{-10}$
	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	III	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	I	$1 \cdot 10^{-4}$
	II	$1 \cdot 10^{-9}$
Пероксид водорода H_2O_2	I	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3	I	$2 \cdot 10^{-10}$
	II	$1 \cdot 10^{-12}$
Сернистая кислота H_2SO_3	I	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	II	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота H_2S	I	$8,7 \cdot 10^{-8}$
	II	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота H_2CO_3	I	$4,31 \cdot 10^{-7}$
	II	$5,61 \cdot 10^{-11}$
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	I	$7,9 \cdot 10^{-3}$
	II	$1 \cdot 10^{-7}$
	III	$4,5 \cdot 10^{-12}$
Хлорноватистая кислота HClO	I	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Хромовая кислота H_2CrO_4	I	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	II	$3,2 \cdot 10^{-17}$
Циановодородная кислота HCN	I	$4,79 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная кислота HCOOH	I	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота CH_3COOH	I	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония NH_4OH	I	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	III	$1,4 \cdot 10^{-11}$
Гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$	II	$5 \cdot 10^{-3}$

Таблица П.4

Области перехода некоторых индикаторов

Индикатор	Область перехода, pH	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2—2,8	Красная — желтая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Розовая — желтая

Индикатор	Область пере- хода, pH	Изменение окраски
Метиловый красный	4,4—6,2	Красная — желтая
Лакмус	5,0—8,0	Красная — синяя
Тимоловый синий	8,0—9,6	Желтая — синяя
Фенолфталеин	8,0—10,0	Бесцветная — малиновая
Ализарин желтый	10,0—12,0	Желтая — оранжевая
Индигокармин	12,0—14,0	Голубая — желтая

Таблица П.5

Степень гидролиза солей (в 0,1 М растворах при 25°С)

Соль	Степень гидролиза, %	Соль	Степень гидролиза, %
NH_4Cl	0,007	NaH_2PO_4	0,0004
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5	Na_2CO_3	4,0
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0	NaHCO_3	0,005
NH_4HS	7,0	Na_2S	99,0
Na_2SO_3	0,13	NaHS	0,1
NaHSO_3	0,0002	NaClO	0,18
CH_3COONa	0,007	KCN	1,2
Na_3PO_4	34	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5
Na_2HPO_4	0,13	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	40

Таблица П.6

**Произведения растворимости труднорастворимых в воде
веществ при 25°С**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Hg_2Cl_2	$2,0 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$2,0 \cdot 10^{-12}$	H_2SiO_3	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgCNS	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-10}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-16}$
Ag_2CO_3	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$4,05 \cdot 10^{-12}$	MnS	$7,0 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	NiCO_3	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	α -NiS	$3 \cdot 10^{-19}$
BaCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-9}$	β -NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
BaC ₂ O ₄	$1,7 \cdot 10^{-7}$	Ni(OH) ₂	$7,0 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-13}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Pb(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-10}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
α -CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$
β -CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-28}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	SrCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-9}$
CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	Zn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-17}$
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	α -ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$	β -ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
FeS	$4,0 \cdot 10^{-19}$	ZnSe	$1 \cdot 10^{-31}$
HgS (красн.)	$4 \cdot 10^{-53}$	—	—

Таблица П.7

**Стандартные электродные потенциалы некоторых
окислительно-восстановительных систем**

Окислен- ная форма	Восста- новленная форма	Уравнение реакции	E^0 , эВ
Li ⁺	Li(к)	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,04
K ⁺	K(к)	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,92
Ba ²⁺	Ba(к)	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,90
Sr ²⁺	Sr(к)	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sr}$	-2,89

Окислен- ная форма	Восста- новленная форма	Уравнение реакции	E^0 , эВ
Ca^{2+}	Ca(к)	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na(к)	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg(к)	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,36
Al^{3+}	Al(к)	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,66
Mn^{2+}	Mn(к)	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,18
WO_4^{2-}	W(к)	$\text{WO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,10
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
SO_3^{2-}	S(к)	$\text{SO}_3^{2-} + 4\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	$\text{NO}_2(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74
2SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{SO}_3^{2-} + 4\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
Fe(OH)_3	Fe(OH)_2	$\text{Fe(OH)}_3 + \bar{e} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
S	S^{2-}	$\text{S}^0 + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,51
Fe^{2+}	Fe(к)	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,44
H_3PO_4	P(к)	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\bar{e} + 5\text{H}^+ = \text{P} + \text{H}_2\text{O}$	-0,41
Cd^{2+}	Cd(к)	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co(к)	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni(к)	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,25
NO_2^-	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + 6\bar{e} + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 7\text{OH}^-$	-0,15
NO_3^-	NO(г)	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn(к)	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb(к)	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,13
2H^+	$\text{H}_2(\text{г})$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	-0,00
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{N}_2(\text{г})$	$2\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{N}_2 + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = 2\text{NH}_3$	+0,06
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
S(к)	$\text{H}_2\text{S(г)}$	$\text{S} + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	+0,17

Окислен- ная форма	Восста- новленная форма	Уравнение реакции	E^0 , эВ
$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,17
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,25
$\text{N}_2(\text{г})$	2NH_4^+	$\text{N}_2 + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ = 2\text{NH}_4^+$	+0,27
SO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{S}(\text{г})$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,31
Co^{3+}	$\text{Co}(\kappa)$	$\text{Co}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Co}$	+0,33
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\kappa)$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
SO_4^{2-}	$\text{S}(\kappa)$	$\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}(\kappa)$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0,37
$\text{O}_2(\text{г})$	2OH^-	$\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0,49
BrO_3^-	$\text{Br}_2(\text{ж})$	$\text{BrO}_3^- + 10\bar{e} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0,50
MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_2(\kappa)$	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	+0,54
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\bar{e} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
MnO_4^-	$\text{MnO}_2(\kappa)$	$\text{MnO}_4^- + 3\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 6\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{O}_2(\text{г})$	H_2O_2	$\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Ag^+	$\text{Ag}(\kappa)$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{ж})$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,85
NO_3^-	2NH_4^+	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
NO_3^-	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2	$\text{NO}(\text{г})$	$\text{HNO}_2 + \bar{e} + \text{H}^+ = \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Br}_2(\text{ж})$	2Br^-	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	+1,07
IO_3^-	I^-	$\text{IO}_3^- + 6\bar{e} + 6\text{H}^+ = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,09

Окислен- ная форма	Восста- новленная форма	Уравнение реакции	E^0 , эВ
2IO_3^-	I_2	$2\text{IO}_3^- + 10\text{e}^- + 12\text{H}^+ = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{O}_2(\text{г})$	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{г}) + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2(\text{к})$	Mn^{2+}	$\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2(\text{г})$	2Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38
BrO_3^-	Br^-	$\text{BrO}_3^- + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
ClO_3^-	Cl^-	$\text{ClO}_3^- + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2(\text{к})$	Pb^{2+}	$\text{PbO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Au^{3+}	$\text{Au}(\text{к})$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1,50
HClO	Cl^-	$\text{HClO} + 2\text{e}^- + \text{H}^+ = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
2BrO_3^-	$\text{Br}_2(\text{ж})$	$2\text{BrO}_3^- + 10\text{e}^- + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,52
MnO_4^-	$\text{MnO}_2(\text{к})$	$\text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
H_2O_2	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
BiO_3^-	Bi^{3+}	$\text{BiO}_3^- + 2\text{e}^- + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80
Co^{3+}	Co^{2+}	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{F}_2(\text{г})$	2F^-	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2,87

Ряд напряжений металлов

Li K Ca Na Mg Al Ti Mn Cr Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb **H** Bi Cu Hg Ag Pt Au

Таблица П.8

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$	Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$	Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$5,01 \cdot 10^{-39}$

Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$	Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$	Комплекс- ный ион	$K_{\text{н}}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-27}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{HgS}_2]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-53}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-2}$

Дополнительная литература

1. *Ахметов, Н. С.* Общая неорганическая химия : учебник для вузов / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2001, СПб. : Лань, 2014.
2. *Васильева, З. Г.* Лабораторный практикум по общей и неорганической химии для вузов / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таирова. — Л. : Химия, 1986.
3. *Гольбрайх, З. Е.* Сборник задач и упражнений по химии : учеб. пособие для химико-технологических вузов / З. Е. Гольбрайх. — М. : Высшая школа, 2015.
4. *Гребенькова, В. И.* Методические указания к решению задач по курсу «Химия» / В. И. Гребенькова [и др.] ; под ред. В. И. Гребеньковой. — М. : МИЭТ, 2009.
5. *Зайцев, О. С.* Химия: учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
6. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Либроком, 2015.
7. *Михайленко, Я. И.* Курс общей и неорганической химии : учебник для вузов / Я. И. Михайленко. — М. : Высшая школа, 1996.
8. *Никитина, Н. Г.* Лабораторный практикум по курсу «Неорганическая химия» / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : МИЭТ, 2013.
9. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
10. *Росин, И. В.* Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
11. *Третьяков, Ю. Д.* Неорганическая химия : учебник для вузов. В 3 т. / Ю. Д. Третьяков, М. Е. Тамм. — М. : Академия, 2012.
12. *Угай, Я. А.* Неорганическая химия : учебник для химических специальностей вузов / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2012.
13. *Шрайвер, Д.* Неорганическая химия : в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс. — М. : Мир, 2004.

Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для СПО / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

2. *Апарнев, А. И.* Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для СПО / А. И. Апарнев, А. А. Казакова, Л. В. Шевницына. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учеб. пособие для СПО / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

4. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

5. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. : учебник для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

6. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник для СПО / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

7. *Князев, Д. А.* Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник для СПО / Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

8. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для СПО / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

9. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для СПО / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

10. Общая и неорганическая химия для фармацевтов : учебник и практикум для СПО / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред.

В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

11. *Олейников, Н. Н.* Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для СПО / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

12. Практикум по общей химии : учеб. пособие для СПО / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

13. *Смарыгин, С. Н.* Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие для СПО / С. Н. Смарыгин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

14. *Стась, Н. Ф.* Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для СПО / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

15. *Суворов, А. В.* Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для СПО / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

16. *Тупикин, Е. И.* Химия в сельском хозяйстве : учеб. пособие для СПО / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

17. *Тупикин, Е. И.* Химия : в 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для СПО / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

18. *Тупикин, Е. И.* Химия : в 2 ч. Часть 2. Органическая химия : учебник для СПО / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

19. *Хаханина, Т. И.* Неорганическая химия : учеб. пособие для СПО / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. Химия : учебник для СПО / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

21. Химия. Задачник : учеб. пособие для СПО / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: red@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
в электронной библиотечной системе «Юрайт»
biblio-online.ru

Учебное издание

**Никитина Нина Георгиевна,
Гребенькова Валентина Иосифовна**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1 Теоретические основы

Учебник и практикум для СПО

Формат 60×90^{1/16}.
Гарнитура «Petersburg». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 13,19.

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru