

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

В. Н. Нараев, Е. А. Александрова, Т. Б. Похомова



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

**В. Н. НАРАЕВ,  
Е. А. АЛЕКСАНДРОВА,  
Т. Б. ПАХОМОВА**

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Учебное пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА  
КРАСНОДАР  
2018

ББК 24.1я73  
Н 28

**Нараев В. Н., Александрова Е. А., Пахомова Т. Б.**

**Н 28**    **Общая химия: Учебное пособие.** — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 164 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2743-7**

В пособии приведены теоретические материалы по основным темам курса «Общая и неорганическая химия», рассмотрены основные подходы к решению качественных и расчетных задач по общей химии (часть I), рассмотрены закономерности и особенности поведения химических элементов (часть II). Учебное пособие соответствует рабочей программе дисциплины «Общая и неорганическая химия».

Учебное пособие предназначено для студентов I курса очной и заочной форм обучения химико-технологических специальностей: «Химическая технология», «Биотехнология», «Технологические машины и оборудование», а также бакалавров и магистров, обучающихся по специальности «Неорганическая химия».

ББК 24.1я73

**Рецензенты:**

*Н. В. ВОРОБЬЕВ-ДЕСЯТОВСКИЙ* — доктор химических наук, профессор, начальник Управления гидрометаллургии АО «Полиметалл Инжиниринг»;  
*Н. А. ЧАРЫКОВ* — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2018  
© Коллектив авторов, 2018  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2018

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

## **ВВЕДЕНИЕ**

Учебное пособие «Общая и неорганическая химия» предназначено для студентов I курса очной и заочной форм обучения химико-технологических специальностей СПбГТИ(ТУ). Целью учебного пособия является формирование у обучаемых необходимых знаний и умений по курсу общей и неорганической химии в рамках учебной программы, которая предполагает теоретические, практические и лабораторные виды занятий.

Научной базой учебного пособия являются методические материалы двух кафедр СПбГТИ(ТУ) — общей и неорганической химии и физической химии. В части I представленного пособия рассмотрены основные разделы общей химии, которые представлены как отдельные главы: основные понятия и законы химии; строение атома; химическая связь; основные классы неорганических соединений; термохимия и термодинамика; кинетика; равновесия в растворах; окислительно-восстановительные процессы; координационные соединения.

Учебное пособие содержит теоретические и справочные материалы, необходимые для самостоятельного выполнения заданий по каждой теме. Наряду с теоретическим материалом рассмотрены многочисленные примеры решения наиболее типичных заданий по каждому разделу.

Авторы выражают благодарность сотрудникам СПбГТИ(ТУ) В. И. Башмакову, Н. С. Паниной, А. В. Еремину, А. И. Фишеру за участие в составлении и обсуждении отдельных глав учебника.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ, ФОРМУЛЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Стехиометрией называется раздел химии, устанавливающий количественные соотношения — массовые и объемные — между реагирующими веществами. Термин «стехиометрия» произошел от греческого слова  $\sigma\tau\omicron\chi\epsilon\iota\omicron\nu$ , что значит составная часть, элемент, и латинского *metreo* — измеряю.

К стехиометрическим законам относятся закон сохранения массы (Ломоносов, Лавуазье), закон постоянства состава (Пруст), закон эквивалентов (Рихтер, Волластон) и кратных отношений (Дальтон), газовые законы (Бойля–Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Клапейрона–Менделеева, Авогадро, простых объемных отношений) и некоторые следствия из них. На стехиометрических законах основаны всевозможные расчеты масс и объемов веществ, участвующих в химических реакциях, определение молекулярных и атомных масс, установление химических формул соединений. Стехиометрические законы являются отражением реального существования атомов и молекул и поэтому они стали прочным фундаментом, на котором построено современное атомно-молекулярное учение.

## 1.1. Атомные, молекулярные и молярные массы

Атомные и молекулярные массы выражают в атомных единицах массы (а.е.м.). *За атомную единицу массы принята 1/12 массы атома изотопа  $^{12}\text{C}$ , масса которого принята равной точно 12 а.е.м.* Масса атома приблизительно равна сумме масс всех протонов, нейтронов и электронов, входящих в состав атома. Разность массы атома и суммарной массы протонов, нейтронов и электронов, называемая *дефектом массы*, обусловлена выделением энергии при образовании ядра.

После открытия *изотопов* (изотопы — атомы одного и того же элемента, имеющие в составе ядра одинаковое число протонов, но различное число нейтронов) стало понятно, почему атомные массы многих элементов отличаются от целых чисел (Cl — 35,45, Cu — 63,55) — эти элементы состоят из смеси изотопов. Для одноизотопных элементов (например, F, Al) атомная масса элемента совпадает с атомной массой изотопа. Если элемент существует в виде смеси изотопов, то его атомную массу вычисляют как среднее значение из атомных масс отдельных его изотопов с учетом относительного содержания каждого из них. Например, природный хлор состоит из изотопов  $^{35}\text{Cl}$  (75,53%) и  $^{37}\text{Cl}$  (24,47%), атомные массы которых соответственно 34,964 и 36,961 а.е.м. Атомная масса элемента хлора (естественная, экспериментально наблюдаемая атомная масса) составляет  $34,964 \cdot 0,755 + 36,961 \cdot 0,245 = 35,453$  а.е.м. Различия содержания изотопов элемента в природных образцах незначительны, поэтому каждый элемент имеет практически постоянную атомную массу. *Атомная масса (A) элемента (X) есть средняя масса атома элемента X при естественном соотношении его изотопов, отнесенная к 1/12 массы атома  $^{12}\text{C}$ .* Из этого следует, что атомная масса элемента — величина относитель-

ная, поэтому в наименовании атомной массы определение «относительная», а также единицы измерения (а.е.м.) обычно не указывают. Например, атомная масса брома  $A(\text{Br}) = 79,9$ . Именно эти атомные массы элементов приводятся в периодической таблице и справочных изданиях. Изотопы элементов, кроме того, характеризуются массовыми числами. **Массовое число изотопа равно сумме содержащихся в нем протонов и нейтронов.** Поскольку дефект массы при образовании одного атома очень мал, массовое число совпадает с атомной массой изотопа, округленной до ближайшего целого числа. Например, атомная масса  $^{238}\text{U}$  равна 238,05 (округленная величина 238). Массовое число записывается в виде верхнего индекса слева от символа элемента. Наличие нижнего индекса, обозначающего порядковый номер, необязательно. Например,  $^{234}_{92}\text{U}$  или  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}_{92}\text{U}$  или  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}_{92}\text{U}$  или  $^{238}\text{U}$ . Эти изотопы можно называть также уран-234, уран-235 и уран-238.

В атомно-молекулярном учении, наряду с понятием «масса вещества», существует понятие «количество вещества», непосредственно связанное с числом частиц. Единицей количества вещества является моль. Решением XIV Генеральной конференции по мерам и весам (Париж, 1971 г.) моль был введен в число основных единиц Международной системы единиц (СИ).

**Моль — это количество вещества, содержащее столько же формульных (структурных) единиц, сколько содержится атомов в  $0,012 \text{ кг } ^{12}\text{C}$ . Это число атомов, равное  $6,022 \cdot 10^{23}$ , называется числом Авогадро.**

К формульным (структурным) единицам в химии принято относить атомы, молекулы, ионы, группы атомов, электроны и другие частицы. Формульными эти единицы называются потому, что элементный состав простых и сложных веществ выражают с помощью химических формул, например  $\text{C}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Две последние формулы относятся к соединениям с ионными кристаллическими решетками, в которых дискретные молекулы отсутствуют. Независимо от того, существует ли вещество в виде молекул или не существует, его характеризуют молекулярной массой.

**Молекулярная масса  $M(X)$  равна сумме атомных масс атомов всех элементов, которые входят в химическую формулу вещества;** выражается в а.е.м. Иногда молекулярную массу вычисляют для смеси. Например, воздух имеет молекулярную массу, равную 29.

Численное значение молекулярной массы вещества равно численному значению **молярной массы** этого вещества в граммах. **Молярная масса вещества  $M_e$  — масса одного моля этого вещества.**

Молярную массу выражают в килограммах на моль (кг/моль) или граммах на моль (г/моль). Если формульными единицами вещества являются атомы или ионы одного элемента (например,  $\text{K}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), то численное значение молярной массы равно численному значению атомной массы элемента. Используя понятие «моль», можно вычислить массу атомов, молекул, микрочастиц в граммах. Например, атомная масса алюминия  $A = 26,98$ , молярная масса атомов алюминия  $M_{\text{Al}} = 26,98 \text{ г/моль}$ . Масса одного атома алюминия в граммах составляет  $26,98 / (6,022 \cdot 10^{23}) = 4,48 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ .  $1 \text{ а.е.м.} = 1 / 6,022 \cdot 10^{23} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ .

Молекулярная масса оксида углерода (IV)  $M_{\text{CO}_2} = 44,0 \text{ г/моль}$ , масса отдельной молекулы этого газа составляет  $44,0 / (6,023 \cdot 10^{23}) = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ г}$ . Молекулярная масса хлорида натрия  $M(\text{NaCl})$  равняется 58,44, его молярная масса равна 58,44 г/моль. В моле хлорида натрия содержится  $6,022 \cdot 10^{23}$  ионов  $\text{Na}^+$  и  $6,022 \cdot 10^{23}$  ионов  $\text{Cl}^-$ .

Понятие «моль» широко используется в химических расчетах. Так, если известно, что одна молекула газообразного водорода  $\text{H}_2$  реагирует с одной молекулой газообразного хлора  $\text{Cl}_2$  с образованием двух молекул газообразного хлороводорода  $\text{HCl}$ , то можно утверждать, что 1 моль  $\text{H}_2$ , т. е. 2,016 г, будет реагировать с 1 моль  $\text{Cl}_2$ , т. е. с 70,906 г, с образованием 2 моль  $\text{HCl}$ , т. е. 72,922 г.

## 1.2. Закон сохранения энергии

**Закон сохранения массы** относится к числу основных химических законов. В 1755 г. М. В. Ломоносов писал в письме Л. Эйлеру: «Все встречающиеся в природе изменения происходят так, что если к чему-либо нечто прибавилось, то это отнимается у чего-то другого. Так, сколько материи прибавляется к какому-либо телу, столько же теряется у другого, сколько часов я затрачиваю на сон, столько же отнимаю от бодрствования и т. д.». В СССР на основании этой фразы М. В. Ломоносова объявили автором закона сохранения массы, хотя он никогда не претендовал на такой приоритет и в своём «Обзоре важнейших открытий» данный закон не упоминает. Известный физик и историк науки Я. Г. Дорфман опровергает мнение, что закон сохранения массы был Ломоносовым выведен на основании опытов с прокаливанием металлов или подвергался им проверке при помощи этих опытов. Всеобщий закон сформулирован Ломоносовым на основе общефилософских материалистических соображений.

В дальнейшем, вплоть до создания физики микромира, закон сохранения массы считался истинным и очевидным. Иммануил Кант объявил этот закон постулатом естествознания (1786 г.). Лавуазье в «Начальном учебнике химии» (1789) привёл точную количественную формулировку закона сохранения массы вещества, однако не объявил его каким-то новым и важным законом, а просто упомянул мимоходом как давно известный и достоверно установленный факт. Для химических реакций Лавуазье сформулировал закон в следующих выражениях: «Ничто не творится ни в искусственных процессах, ни в природных, и можно выставить положение, что во всякой операции (химической реакции) имеется одинаковое количество материи до и после, что качество и количество начал остались теми же самими, произошли лишь перемещения, перегруппировки. На этом положении основано всё искусство делать опыты в химии».

Другими словами, сохраняется масса закрытой физической системы, в которой происходит химическая реакция, а сумма масс всех веществ, вступивших в эту реакцию, равна сумме масс всех продуктов реакции (то есть тоже сохраняется). Масса, таким образом, считается аддитивной.

Было установлено, что именно масса — а не объем, плотность или какое-либо другое поддающееся измерению свойство — является фундаментальным свойством, сохраняющимся в процессе химических реакций. Это открытие является одним из основных законов химии, который формулируется следующим образом: *масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

В настоящее время известно, что масса веществ, участвующих в реакции, изменяется. Согласно уравнению А. Эйнштейна, связь массы и энергии выражается соотношением:

$$E = mc^2, \quad (1.1)$$

где  $E$  — энергия, Дж;

$m$  — масса, кг;

$c$  — скорость света в вакууме, равная  $2,998 \cdot 10^8$  м/с.

Практически все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами: теплота или выделяется (экзотермические реакции), или поглощается (эндотермические реакции). Тогда в соответствии с соотношением Эйнштейна в химических реакциях должно иметь место изменение массы:

$$\Delta m = \Delta E/c^2, \quad (1.2)$$

где  $\Delta m$  — изменение массы, равное разности масс продуктов реакции и исходных веществ;

$\Delta E$  — изменение энергии системы.

Следует отметить, что эта величина отражает не переход массы в энергию, а переход массы покоя вещества в массу движения.

В настоящее время даже самые совершенные весы не дают возможности регистрировать столь малые изменения массы. Таким образом, в пределах точности измерительных приборов закон сохранения массы практически справедлив для химических реакций. Однако он не может быть применен к процессам, сопровождающимся выделением очень большого количества энергии. Например, в термоядерных реакциях, в которых участвуют ядра атомов, энергетические эффекты достигают величин порядка  $10^{10}$ – $10^{12}$  кДж/моль. При этом изменения массы реагирующих ядер становятся ощутимыми, достигая величин порядка  $10^{-1}$  г на 10 г.

### 1.3. Закон постоянства состава

**Закон постоянства состава** был открыт в 1799 г. французским ученым Ж. Л. Прустом, но окончательное признание получил в начале XIX века после восьмилетней дискуссии между Прустом и Бертолле. К. Л. Бертолле считал, что состав химического соединения может изменяться непрерывно, и в подтверждение этого приводил сплавы металлов. Правильно полагая, что сплавы представляют собой твердые растворы, Пруст экспериментально доказал постоянство состава индивидуальных химических соединений. Закон формулируется



следующим образом: *соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянны и не зависят от способа получения этого соединения.*

Необходимо отметить, что закон постоянства состава, как и другие стехиометрические законы, строго справедлив только для веществ с молекулярной структурой, в частности для веществ в газообразном состоянии. Например, состав молекулы аммиака всегда постоянен и неизменен: на атом азота приходятся три атома водорода, независимо от способов получения (прямой синтез из простых веществ, разложение аммонийных солей, действие воды на нитриды активных металлов и т. д.). Вещества постоянного состава получили название «дальтони́дов» в честь Дж. Дальтона, одного из основоположников химической атомистики.

Для кристаллических веществ, имеющих немолекулярные структуры, часто наблюдаются отклонения от закона постоянства состава. Это обуславливается так называемыми *дефектами кристаллических решеток*. Дефекты решетки являются следствием того, что некоторые ее узлы остаются вакантными (незанятыми) или в междоузлиях появляются избыточные внедренные фрагменты кристаллической решетки. Число дефектов зависит от способа получения вещества. При этом соотношения между массами элементов не совпадают с предсказываемыми идеальной химической формулой. Такие соединения называются «нестехиометрическими соединениями» или «соединениями переменного состава», а также «бертоллидами». Например, состав оксида титана (II) в зависимости от условий получения (температура, давление кислорода) может меняться от  $\text{TiO}_{0,58}$  до  $\text{TiO}_{1,33}$ .

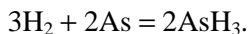
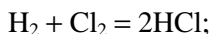
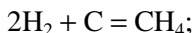
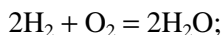
Хорошо изученными соединениями переменного состава являются  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , где  $x$  меняется от 0 до 0,05;  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ , где  $x$  достигает значения 0,11;  $\text{PbS}_{0,9995-1,0005}$ .

## 1.4. Закон эквивалентов

Закон эквивалентов был открыт в 1791 г. немецким ученым В. Рихтером. Закон формулируется следующим образом: *если массы двух элементов реагируют без остатка с одной и той же массой третьего элемента, то они могут без остатка реагировать и между собой.* Это можно проиллюстрировать следующим примером. Опытным путем установлено:

- 1 г водорода соединяется с 8 г кислорода с образованием воды;
- 1 г водорода соединяется с 3 г углерода с образованием метана;
- 1 г водорода соединяется с 35,5 г хлора с образованием хлороводорода;
- 1 г водорода соединяется с 25 г мышьяка с образованием 26 г арсина.

Эти соотношения описываются следующими уравнениями (неизвестными во времена Рихтера):



Пользуясь современной таблицей атомных масс, нетрудно проверить приведенные выше количественные отношения между составными частями полученных в этих реакциях соединений. Закон эквивалентов утверждает, что если данные реакции возможны, то 3 г углерода соединяются с 8 г кислорода или 35,5 г хлора. Справедливость этого подтверждается существованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Для остальных приведенных выше соотношений реагирующих масс закон эквивалентов также подтверждается тем, что известны соединения  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Таким образом, элементы реагируют друг с другом не в любых количествах, а в определенных (эквивалентных), при этом всегда один эквивалент одного элемента взаимодействует с одним эквивалентом другого элемента.

Так, если эквивалент углерода равен 3 г, а эквивалент хлора — 35,5 г, то 3 г углерода реагируют с 35,5 г хлора, 6 г углерода — с 71 г хлора, 9 г углерода — с 106,5 г хлора и т. д.

Термин «эквивалент» был введен в химию английским ученым Волластоном в 1813 г. Под эквивалентом элемента понимали массу этого элемента, соединяющуюся с 1 г водорода или с 8 г кислорода или замещающую их в химических соединениях. Современное определение понятия «эквивалент» отличается от первоначального. В соответствии с системой СИ эквивалент есть  $1/z$  часть (воображаемая) частицы  $X$ . Частица  $X$  может представлять собой атом, молекулу или ион.  $z$  равно числу протонов, которое связывает или отдает частица  $X$  (эквивалент нейтрализации), или числу электронов, которое отдает или принимает частица  $X$  (эквивалент окисления-восстановления), или заряду иона  $X$  (ионный эквивалент). Молярная масса эквивалента  $M(1/z \cdot X)$  есть отношение молярной массы частицы  $X$  к числу  $z$ . Например,  $M(1/2 \cdot \text{Ca}^{+2}) = 20$  г/моль. Подробно эти понятия и их применение будут рассматриваться в курсах аналитической и физической химии.

Однако для определения эквивалентов совершенно необязательно исходить из соединений с водородом или кислородом. Пользуясь законом эквивалентов можно вычислить эквивалент (молярную массу эквивалента) элемента по составу соединения данного элемента с любым другим, эквивалент которого известен.

**Пример.** Оксиды хрома содержат 48,0; 31,58 и 23,53% кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента хрома в каждом отдельном соединении.

Решение.

В первом оксиде 48,0 г кислорода соединено с 52,0 г хрома, 8 г кислорода — с  $x_1$  г хрома. Следовательно,  $x_1 = (52,0 \cdot 8) / 48,0 = 8,67$  г/моль. Составив аналогичные пропорции для второго и третьего оксидов, найдем молярные массы эквивалентов хрома:  $x_2 = (68,42 \cdot 8) / 31,58 = 17,33$  г/моль,  $x_3 = (76,47 \cdot 8) / 23,53 = 26,0$  г/моль.

## 1.5. Закон кратных отношений

Закон кратных отношений был установлен английским ученым Дж. Дальтоном в 1803 г. Закон формулируется следующим образом: *если два элемента образуют между собой несколько химических соединений, то массы одного элемента, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.*

Так, из примера, приведенного в 1.4, легко рассчитать, что на единицу массы хрома в рассматриваемых оксидах приходится соответственно 0,923; 0,462 и 0,308 г кислорода. Эти массы кислорода относятся между собой как 6:3:2. Рассчитаем соотношение молярных масс эквивалента хрома в тех же оксидах:  $8,67:17,33:26,0 = 1:2:3$ . Этот результат показывает взаимосвязь между законом эквивалентов и законом кратных отношений, а именно: если элемент имеет несколько эквивалентов, то они находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу.

Заслуга Дальтона состоит прежде всего в том, что он первый увидел в эмпирических законах (постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений) экспериментальное подтверждение существования атомов.

## 1.6. Газовые законы

Дальнейшему развитию атомно-молекулярного учения способствовало открытие газовых законов. Особенно важную роль в этом сыграли закон объемных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро.

**Закон объемных отношений** (Гей-Люссак, 1804–1808 гг.) гласит: *объемы вступающих в химическую реакцию газов и газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа.*

Например,

1 объем водорода + 1 объем хлора = 2 объема хлороводорода;

1 объем кислорода + 2 объема водорода = 2 объема водяного пара;

1 объем азота + 3 объема водорода = 2 объема аммиака.

Эти соотношения нельзя объяснить, если считать, что участвующие в указанных реакциях газы состоят из атомов. Ключ к объяснению закона Гей-Люссака был найден итальянским ученым А. Авогадро. Авогадро считал, что частицы, участвующие в данных реакциях, могут включать несколько (группу) атомов, то есть представляют собой молекулы.

В 1811 г. Авогадро высказал следующие гипотезы.

1. *В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул.*

2. *Молекулы простых газообразных веществ, таких как водород, кислород, азот, хлор и другие, состоят из двух атомов.*

Обе гипотезы Авогадро получили опытное подтверждение. Первая гипотеза впоследствии превратилась в один из основных газовых законов — **закон Авогадро**.

Из законов объемных отношений и Авогадро вытекают хорошо известные и очень важные следствия.

1. **Молекулярная масса неизвестного газа равна произведению его относительной плотности на молекулярную массу известного газа.** При этом под относительной плотностью и понимают отношение массы определенного объема неизвестного газа к массе такого же объема известного газа (при одинаковых температуре и давлении).

2. **Один моль любого газа при одинаковых температуре и давлении занимает одинаковый объем; при нормальных условиях (0°C, 101,3 кПа) — 22,4 л; при стандартных условиях (25°C, 101,3 кПа) — 24,5 л.**

Закон Авогадро имел большое значение для развития химии. Возможность определения на основе закона Авогадро молекулярных масс газов и летучих веществ позволила найти атомные массы элементов, образующих эти соединения. Тем самым была заложена количественная основа современной химии. По известным атомным массам элементов можно было вычислять массовые доли элементов в соединениях, что давало возможность однозначно устанавливать их химические формулы. На этой основе было введено понятие моля (см. разд. 1.1). Поскольку масса одного моля численно равна молекулярной массе вещества, то из закона Авогадро следует, что моль любого вещества должен содержать одинаковое число молекул, которое было названо числом Авогадро. Первое определение числа Авогадро было выполнено Лошмидтом в 1865 г.

**Уравнение Клапейрона–Менделеева** получено из законов Бойля–Мариотта, Гей-Люссака, Клапейрона, Шарля и Авогадро и имеет следующий вид:

$$pV = nRT, \quad (1.3)$$

где  $p$  — давление, Па,

$V$  — объем, м<sup>3</sup>,

$n$  — количество газообразного вещества, моль,

$T$  — абсолютная температура, °К,

$R$  — универсальная газовая постоянная, которая представляет собой работу расширения одного моля газа при увеличении его температуры на один градус.  $R$  имеет различные численные значения в зависимости от размерности переменных в уравнении (1.3):

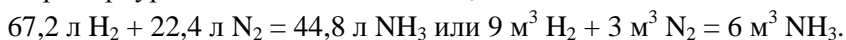
$$R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Уравнение (1.3) применимо как к индивидуальным газам, так и к газовым смесям и к отдельным их составным частям. Оно используется для расчета любой из входящих в него величин при условии, что значения остальных известны, в частности, для расчета молярной массы и молярного объема газа.

**Объемные соотношения между реагирующими газами и газообразными продуктами реакции.** Коэффициенты в уравнениях реакций с участием газов показывают не только соотношение между числом молей реагирующих и

получающихся веществ, но и объемные соотношения исходных и конечных газообразных веществ (закон Гей-Люссака). Это распространяется на соотношения не только молярных, но и любых других объемов газов.

Например, уравнение  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$  можно читать так:



## 1.7. Определение атомных масс

Атомные массы в разное время определялись или уточнялись различными методами. В настоящее время наибольшее распространение для определения атомных масс получил масс-спектрометрический метод, осуществляемый с помощью специальных приборов масс-спектрометров. Масс-спектрометрический метод основан на том, что поток ионов исследуемого элемента, содержащий частицы с различными массами и зарядами, в магнитном поле разлагается на отдельные пучки, состоящие каждый из ионов с одинаковой массой и зарядом. Измеряя отклонение пучков, устанавливают относительные значения  $ze/A$  для разных ионов, а следовательно, атомные массы.

В отличие от физико-химических методов, дающих величину атомной массы элемента в целом, масс-спектрометрия позволяет установить атомные массы изотопов данного элемента, а также найти достаточно точное процентное содержание каждого из них. На основании этих данных можно вычислить среднюю атомную массу элемента. С помощью масс-спектрометрии было показано, что элементы в большинстве случаев являются «смешанными», т. е. состоящими из смеси нескольких изотопов. Так, природное олово состоит из 10 изотопов, причем наиболее легкий и наиболее тяжелый из них имеют массовые числа 112 и 124. Из всех природных элементов в настоящее время только 26 представляют собой одноизотопные элементы, причем все они, за исключением бериллия, обладают нечетными порядковыми номерами и, следовательно, содержат в своих ядрах нечетное число протонов.

Открытие изотопов потребовало уточнения самого понятия «химический элемент». Было установлено, что определяющим для химических свойств атомов является не атомная масса, а заряд ядра. Поэтому следует считать, что *химический элемент представляет собой совокупность атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра и, следовательно, содержащих одинаковое число протонов.*

## 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

### 2.1. Современные представления о микрочастицах

Окружающий мир представляет собой находящуюся в непрерывном движении в пространстве и во времени материю. Материя бесконечно многообразна, поскольку состоит из различного типа взаимодействующих дискретных частиц. На современном уровне развития научных представлений о строении материи считается, что пределом её делимости являются элементарные, или фундаментальные, частицы — электроны, протоны, нейтроны и др. За последние десятилетия благодаря появлению мощных ускорителей и изучению состава космических лучей стало известно около 350 элементарных частиц.

Вполне возможно, что последовательность структурных единиц материи бесконечна. Экспериментально доказано, что микрочастицы, ещё недавно считавшиеся простыми, на самом деле имеют сложное строение. Большое число типов частиц, а также способов их сочетания и взаимодействия обуславливают бесконечно большое многообразие проявлений материи.

Материя в зависимости от типа составляющих элементарных частиц существует в виде непрерывно взаимодействующих вещества и поля.

*Веществом* называют те виды материи, которые состоят из дискретных частиц, имеющих конечную массу покоя  $m_0 \neq 0$ .

*Полям* называют те виды материи, дискретные частицы которых имеют массу покоя, равную нулю  $m_0 = 0$ .

Вещество является одним из основных объектов изучения в химии. В настоящее время известно около 10 000 000 веществ, и их список постоянно пополняется.

Суть одной из древнейших теорий в истории науки состоит в том, что вещество можно делить лишь до тех пор, пока не будут получены его наименьшие возможные частицы. Эту идею выдвинул греческий философ Демокрит за 400 лет до н. э. Он назвал эти частицы атомами (неделимыми). Теория получила название атомистической.

В 1896 г. Дж. Дж. Томсон обобщил все имеющиеся данные, свидетельствовавшие, что атом состоит из заряженных частиц. Согласно модели Томсона, атом — это положительно заряженная сфера, в которую вкраплены отрицательно заряженные электроны (подобно изюму в пудинге). Модель атома, предложенная в 1911 г. Э. Резерфордом и Н. Бором, напоминала Солнечную систему. В центре помещалось положительно заряженное ядро. Вокруг ядра по сферическим орбитам двигались электроны. Размер этих орбит и определял размер атома. Эта модель получила название планетарной модели атома.

С точки зрения химической организации материи представляют интерес только три элементарные частицы, которыми представлено вещество: протоны, нейтроны и электроны. Упрощенно можно считать, что при взаимодействии протонов и нейтронов образуются положительно заряженные ядра, которые,

притягивая отрицательно заряженные электроны, образуют атомы, формирующие низший уровень химической организации материи. Следующим более высоким уровнем химической организации материи являются молекулы, состоящие из атомов.

**Атом — электронейтральная микросистема, состоящая из взаимодействующих элементарных частиц: протонов, нейтронов и электронов.**

Протоны и нейтроны образуют ядро атома, имеющее условно положительный заряд, равный суммарному заряду протонов. Суммарный заряд электронов в атоме равен заряду ядра, но имеет условно отрицательный знак. В целом атом является электронейтральной частицей.

Основные характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома, приведены в таблице 2.1.

Линейные размеры атома составляют приблизительно  $10^{-10}$  м, а ядра  $\approx 10^{-14} \div 10^{-15}$  м.

Таблица 2.1

Основные характеристики элементарных частиц

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд	
		$m$ , кг	$m$ , а.е.м.	$q$ , Кл	$q$
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00726	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00726	0	0
Электрон	$e^-$	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется массовым числом  $A$ , равным сумме чисел протонов и нейтронов. Количество протонов численно совпадает с зарядом ядра  $Z$  в относительных единицах. Если число нейтронов в ядре обозначить буквой  $N$ , то массовое число в относительных атомных единицах массы будет равно

$$A = N + Z. \quad (2.1)$$

Заряд ядра  $Z$  является главной характеристикой атома. Значение  $Z$  определяет число электронов в атоме ( $N_e = Z$ ) и номер химического элемента в Периодической таблице Д. И. Менделеева.

**Химический элемент представляет собой вид (совокупность) атомов, имеющих одинаковый заряд ядра.**

**Атом — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств.**

Химический элемент — составная часть простых и сложных веществ. В настоящее время известно 120 химических элементов.

В условном обозначении химического элемента проставляются массовое число и атомный номер (количество протонов).

Атомы с одинаковым зарядом ядра (т. е. с одинаковым числом протонов), но различным массовым числом (т. е. различным количеством нейтронов в ядре) называются *изотопами*; с одинаковыми  $N$ , но различными  $Z$  и  $A$  — *изото-*

нами; с одинаковыми  $A$ , но различными  $Z$  и  $N$  — *изобарами*, они относятся к разным элементам. Так, изобарами являются, например, следующие пары:  $^{116}_{50}\text{Sn}$  и  $^{116}_{48}\text{Cd}$ ,  $^{64}_{30}\text{Zn}$  и  $^{64}_{28}\text{Ni}$ ,  $^{54}_{26}\text{Fe}$  и  $^{54}_{24}\text{Cr}$  или триада  $^{40}_{18}\text{Ar}$ ,  $^{40}_{19}\text{K}$  и  $^{40}_{20}\text{Ca}$  ( $^{40}_{19}\text{K}$  — радиоактивен).

В соответствии с рисунком 2.1 написание химического элемента часто включает информацию о символе элемента, порядковом номере, массовом числе, заряде иона и др.

Относительная атомная масса элемента является средней величиной массовых чисел его природных изотопов с учетом их распространенности, поэтому массовые числа элементов являются дробными.

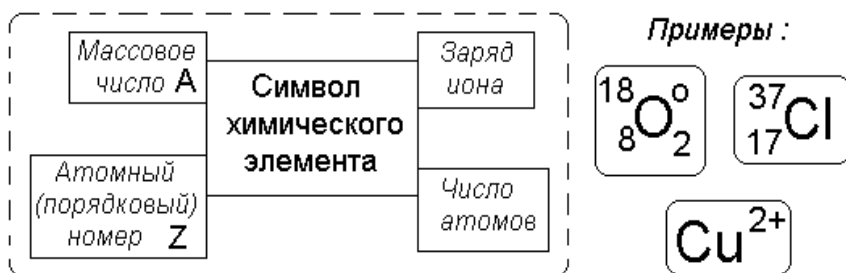


Рис. 2.1

Условная запись химических элементов

Устойчивому состоянию ядер атомов соответствует определенное соотношение количества протонов и нейтронов, которое для легких элементов равно  $A/Z \sim 2$ , а для тяжелых примерно до 2,6.

## 2.2. Квантово-механическая модель атома

Основой современной теории строения атома являются законы и положения квантовой (волновой) механики, изучающей движение микрообъектов (электронов, протонов и других элементарных частиц).

Электроны и другие элементарные частицы имеют двойственную природу, обладая одновременно и корпускулярными, и волновыми свойствами (корпускулярно-волновой дуализм). Корпускулярные свойства частиц проявляются в таких явлениях, как фотоэффект (испускание электронов металлами, облучаемыми светом) и эффект А. Комптона (рассеяние фотонов на свободных электронах). Волновые свойства потока электронов — способность к дифракции (огибанию препятствия) и интерференции (изменению амплитуды при наложении волн).

Луи де Бройль в 1924 г. предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща любым материальным объектам и движение любой частицы можно рассматривать как волновой процесс с длиной волны

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (2.2)$$



где  $m$  — масса частицы,  $v$  — скорость её движения,  $h$  — постоянная Планка.

Это предположение экспериментально подтверждено в 1927 г. К. Д. Девиссоном с Л. Х. Джермером в США и П. С. Тартаковским в СССР.

Исходя из волновых свойств микрообъектов, В. Гейзенберг сделал важный вывод, известный под названием принципа неопределенности: **для микро-частицы невозможно одновременно определить точные значения координат и импульса.**

В соответствии с принципом неопределенности для описания движения микрочастиц в атоме применяют вероятностный подход, т. е. для них определяется не их точное положение, а вероятность нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

Вследствие вероятностного подхода к поведению электрона в атоме такие понятия классической механики, как траектория движения электрона, его координаты и скорость в тот или иной момент времени, в квантовой механике не имеют смысла. Поэтому говорят о «состоянии электрона» в атоме.

*Состояние* (в квантовой механике этот термин является синонимом слова «движение», которое используется в механике Ньютона) *электрона в атоме описывается квантово-механической моделью электронного облака, плотность соответствующих частей которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона.* Электронное облако не имеет четко определенных границ, так как существует некоторая вероятность нахождения электрона даже на относительно удаленных от ядра расстояниях. Поэтому обычно *под электронным облаком понимают ту часть (область) околоядерного пространства, ограниченного условной поверхностью, где вероятность нахождения данного электрона является наибольшей. Эта область пространства называется орбиталью.* Орбиталь охватывает примерно 90% возможных мест пребывания электрона в данном энергетическом состоянии в пространстве около ядра атома.

Математически орбиталь описывается с помощью волновой функции  $\Psi$ , вид которой находится при решении волнового уравнения Э. Шредингера (1926 г.). Уравнение Шредингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение, которое обычно сокращенно записывается в виде

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.3)$$

где  $H$  — оператор полной энергии (оператор Гамильтона, гамильтониан),  $E$  — полная энергия частицы в стационарном волновом поле, когда потенциальная энергия частицы не зависит от времени,  $\Psi$  — искомая волновая функция.

**Квадрат модуля волновой функции  $\Psi$  является мерой вероятности нахождения электрона в данном объеме на расстоянии  $r$  от ядра, другими словами  $|\Psi|^2$  характеризует электронную плотность в данной области пространства.**

Уравнение 2.3 имеет решения только при некоторых строго определенных значениях энергии электрона. Квантовый характер поведения электрона в атоме вытекает как следствие решения уравнения (2.3), учитывающего волно-

вые характеристики движения электрона. Дискретные энергетические состояния электронов в атоме характеризуются с помощью четырёх квантовых чисел (главного, орбитального, магнитного и спинового), которые могут принимать строго определённые дискретные значения.

Дискретные (то есть не любые) квантовые состояния электрона в атоме проявляются в различии форм орбиталей и отсутствии промежуточных форм между ними, в строго определенном расположении орбиталей в пространстве, когда одни направления предпочтительны для пребывания в них электронов, в то время как другие остаются пустыми.

Основной запас энергии электрона в атоме, связанный с его удаленностью от ядра и размерами электронной орбитали, характеризуется главным квантовым числом  $n$ , которое может принимать целочисленные значения от 1 до  $\infty$ , а для существующих атомов элементов в нормальном (невозбужденном) состоянии — от 1 до 7.

*Состояния электрона с одним и тем же значением главного квантового числа называются энергетическим уровнем (электронным слоем или электронной оболочкой).* В таблице 2.2 приведены условные обозначения уровней по спектроскопической номенклатуре в зависимости от значения  $n$ .

Таблица 2.2

Условные обозначения уровней

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

Чем выше значение  $n$ , тем больше энергия и размер электронного облака. Наименьшее значение энергии уровня соответствует  $n = 1$ . На этом уровне электроны связаны с ядром наиболее прочно и находятся ближе всего к ядру.

Энергия электрона зависит не только от того, на каком расстоянии от ядра он находится, но и от величины момента количества движения (или, другими словами, составляющей энергии электрона, связанной с его движением) вокруг ядра. Орбитальный момент количества движения определяется *орбитальным* (побочным или азимутальным) *квантовым числом*, которое характеризует форму орбитали и условно обозначается буквой  $\ell$ . Оно приобретает все целочисленные значения в интервале от 0 до  $(n - 1)$ . Каждому значению главного квантового числа  $n$  соответствует определенное число значений орбитального квантового числа, т. е. энергетический уровень состоит из совокупности энергетических подуровней, несколько различающихся по энергии вследствие различных орбитальных моментов количества движения. Так, для первого энергетического уровня ( $n = 1$ ) возможен только один подуровень с  $\ell = 0$ . Для энергетических уровней с  $n = 2$  возможны два подуровня: с  $\ell = 0$  и  $\ell = 1$ , а с  $n = 3$  — три подуровня. Число возможных энергетических подуровней на энергетическом уровне строго определено и численно совпадает с величиной главного квантового числа  $n$ .

Квантовые подуровни в зависимости от значения  $\ell$  принято обозначать строчными буквами латинского алфавита, как это показано в таблице 2.3.

Обозначения квантовых подуровней

Значение орбитального квантового числа $\ell$	0	1	2	3
Условное обозначение орбитали	s	p	d	f

На рисунке 2.2 показано, что  $s$ -орбитали имеют форму шара (сферы),  $p$ -орбитали — форму гантели (объёмной восьмерки),  $d$ -орбитали — форму розетки (сложной гантели).  $f$ -орбитали имеют ещё более сложную форму.

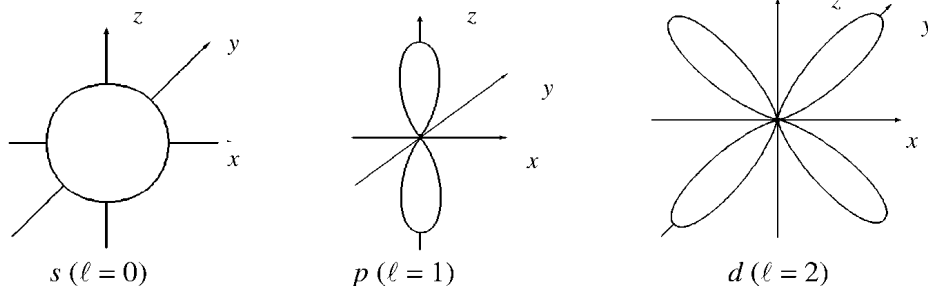


Рис. 2.2

Формы электронных орбиталей

Исследования показали, что в магнитном поле энергия электрона на подуровне зависит от пространственной ориентации (расположения) орбитали относительно силовых линий внешнего магнитного поля. Энергия электрона при этом зависит и от взаимодействия магнитного поля движущегося электрона с внешним магнитным полем и изменяется скачкообразно, принимая строго определённые значения, т. е. *квантуется*. Вследствие этого орбитали располагаются в пространстве только строго определённым образом. Так,  $p$ -орбитали располагаются взаимно перпендикулярно друг другу относительно декартовых осей координат. В соответствии с направлением координат  $p$ -орбитали обозначаются  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

В квантовой механике число различных ориентаций орбиталей в пространстве определяется магнитным квантовым числом  $m_\ell$ . Для каждого данного значения орбитального квантового числа  $\ell$  магнитное квантовое число  $m_\ell$  принимает все целочисленные значения от  $-\ell$  до  $+\ell$ , включая 0 (см. табл. 2.4).

Кроме орбитального момента количества движения, электрон обладает собственным моментом количества движения, которое условно можно представить себе как вращение вокруг собственной оси. Это движение носит название «*спин*» (от англ. *spin* — вращаться). Понятие о спине введено в 1926 г. Д. Уленбеком и С. Гоудсмитом, предположившими, что электрон можно представить как «вращающийся волчок».

Представление о спине как собственном угловом моменте электрона, обусловленном его вращением вокруг собственной оси, не является вполне верной моделью. Строго говоря, спин является такой же характеристикой микрочастицы, как масса или заряд, но не имеет аналогии в привычном нам макро-

мире. Однако такое представление модели спина удобно для понимания некоторых характеристик электрона (собственный момент и спин-орбитальное взаимодействие). Для спинового квантового числа электрона возможны только два значения, а именно  $m_s = +1/2$  или  $m_s = -1/2$ .

Таблица 2.4

**Последовательность заполнения электронами энергетических уровней атомов**

Сумма ( $n + \ell$ )	$n$	$\ell$	Состояние	Максимальное число электронов в данном состоянии	Номер периода	Число элементов в периоде	Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней атомов элементов
1	1	0	1s	2	1	2	От H к He заполняется подуровень 1s
2 3	2 2	0 1	2s 2p	2 6	2	8	От Li к Ne заполняется подуровень 2s, а затем 2p
3 4	3 3	0 1	3s 3p	2 6	3	8	От Na к Ar заполняется подуровень 3s, а затем 3p. Остается незаполненным подуровень 3d
4 5 5	4 3 4	0 2 1	4s 3d 4p	2 10 6	4	18	От K к Kr заполнение идет в последовательности 4s3d4p. Остаются незаполненными подуровни 4d и 4f
5 6 6	5 4 5	0 2 1	5s 4d 5p	2 10 6	5	18	От Rb к Xe заполнение идет в последовательности 5s, 4d, 5p. Остаются незаполненными подуровни 4f, 5d, 5f
6 7 7 7	6 4 5 6	0 3 2 1	6s 4f 5d 6p	2 14 10 6	6	32	От Cs к Rn заполнение идет в последовательности 6s, 4f, 5d, 6p
7 8 8 8 8	7 5 6 7 8	0 3 2 1 0	7s 5f 6d 7p 8s	2 14 10 6 2	7	—	Незавершен

Таким образом, для полного описания состояния электрона в атоме необходимы четыре квантовых числа:  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ,  $m_s$ .

### 2.3. Энергетические состояния электрона в атоме водорода

Атом водорода имеет только один электрон. В основном (невозбужденном) состоянии этот единственный электрон характеризуется следующим набором из четырех квантовых чисел:

$$n = 1; \ell = 0; m_\ell = 0; m_s = +1/2.$$

При возбуждении атома водорода электрон может переходить на уровни с большей энергией, для которых главное квантовое число равно 2, 3, 4, 5 и т. д.

Для наглядного представления электронной структуры атома или, другими словами, заселенности орбиталей электронами, каждую атомную орбиталь условно изображают в виде квантовой ячейки, энергетическое состояние которой характеризуется тремя квантовыми числами  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ . Ячейка является символическим изображением орбитали. Электрон в квантовой ячейке условно изображают в виде стрелки, направление которой указывает значение спинового квантового числа. Стрелкой вида  $\uparrow$  условно обозначают электрон со спиновым квантовым числом  $m_s = +1/2$ , а стрелка  $\downarrow$  обозначает электрон с  $m_s = -1/2$ . Квантовая ячейка может быть свободной, занятой одним или двумя электронами

H:  $1s^1$



Причем в последнем случае оба электрона характеризуются противоположными (антипараллельными) спинами.

В пределах одного и того же электронного слоя (при одном и том значении главного квантового числа  $n$ )  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронные состояния атома водорода имеют одинаковую энергию, т. е. говорят, что они *вырождены*.

## 2.4. Многоэлектронные атомы.

### Принципы заполнения электронных орбиталей

#### Многоэлектронные атомы.

Если бы электроны в атомах не взаимодействовали между собой, то энергетические уровни в многоэлектронных атомах имели бы такое же расположение, как в атоме водорода.

Электрон в многоэлектронном атоме испытывает притяжение к ядру и отталкивание со стороны других электронов. Точно учесть энергию отталкивания невозможно, поэтому уравнение Шредингера для многоэлектронного атома решено приближенно. В основе его лежит допущение, что отталкивание мало по сравнению с энергией притяжения электрона к ядру. Тогда каждый электрон в многоэлектронном атоме будет как бы независим от других и его можно описать одноэлектронной волновой функцией — АО. В этом случае каждый электрон находится на определенной орбитали той же формы и симметрии, что и в атоме водорода, а его состояние однозначно определяется квантовыми числами  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ,  $m_s$ . Существенное отличие многоэлектронного атома от атома водорода заключается прежде всего в энергетических характеристиках электронов.

**Относительные энергии атомных орбиталей.** Рассмотрим факторы, влияющие на энергию орбиталей многоэлектронного атома.

**Заряд ядра.** Чем больше заряд ядра ( $Z$ ), тем больше сила притяжения электрона к ядру, поэтому энергия связи будет больше, а энергия орбитали — меньше (максимум электронной плотности при постоянстве других факторов будет располагаться ближе к ядру).

**Главное и орбитальное квантовые числа.** С возрастанием главного квантового числа  $n$  увеличивается среднее расстояние электрона от ядра, уменьшается сила притяжения, поэтому энергия орбитали повышается (связь электрона с ядром ослабевает). При данном значении  $n$  орбитали с различным  $\ell$  будут иметь различную энергию, причем с возрастанием  $\ell$  энергия орбиталей увеличивается. Например, энергетически  $2s < 2p$ , а  $3s < 3p < 3d$ .

Число состояний с одинаковой энергией в многоэлектронном атоме уменьшается по сравнению с атомом водорода, поскольку вырождение по  $\ell$  снимается (остается по  $m_\ell$  и  $m_s$ ).

Экранирование заряда ядра электронами. Электроны, расположенные на внутренних атомных орбиталях, ослабляют электрическое поле ядра. Вследствие этого на внешние электроны действует как бы меньший, чем  $Z$ , положительный заряд ядра, называемый эффективным зарядом. Экранирование растет с увеличением числа электронных слоев, т. е. главного квантового числа  $n$ . Например, на внешний электрон атома лития ( $2s^1$ ) и натрия ( $3s^1$ ) действуют эффективные заряды, равные соответственно 1,3 и 2,2. В первом случае заряд ядра нейтрализован на 53%, во втором — на 80%. Экранирование приводит к ослаблению кулоновского притяжения, повышению энергии орбиталей.

Таким образом, энергия орбиталей в многоэлектронном атоме определяется факторами, действующими одновременно и часто противоположным образом. Именно поэтому для различных многоэлектронных атомов энергия одних и тех же орбиталей может существенно отличаться. Общим для всех атомов является то, что энергия  $ns$ -орбиталей лежит выше  $(n-1)p$ - и близка к энергии  $(n-1)d$ - и  $(n-2)f$ -орбиталей.

**Принципы и последовательность заполнения атомных орбиталей.** Многоэлектронный атом представляет динамическую систему электронов, движущихся в центральном поле ядра. Для ответа на вопрос, какие атомные орбитали и в какой последовательности будут заполняться электронами в его основном состоянии, следует руководствоваться следующими принципами.

**Принцип минимума энергии:** электрон в первую очередь занимает ту из орбиталей, энергия которой является наименьшей.

В соответствии с принципом наименьшей энергии в атоме происходит распределение электронов по энергетическим уровням, а в рамках одного и того же уровня — по подуровням.

**Принцип (запрет) Паули:** в атоме не может быть двух электронов, находящихся в одинаковых состояниях, т. е. имеющих одинаковые значения всех четырех квантовых чисел.

В соответствии с принципом Паули электроны, находящиеся на одних и тех же атомных орбиталях и, следовательно, имеющие одинаковые значения трёх квантовых чисел ( $n$ ,  $\ell$  и  $m_\ell$ ), обязательно должны отличаться величинами спина ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Правило запрета ограничивает число мест для электронов на данном энергетическом уровне, поскольку на одной орбитали могут находиться только два электрона. В противном случае все электроны заняли бы орбиталь с

наименьшей энергией. Так, для  $n = 1$  (минимум энергии),  $\ell = 0$ ,  $m_\ell = 0$  и электроны могут отличаться друг от друга только спиновым квантовым числом:  $m_s = +\frac{1}{2}$ ,  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Третьему электрону запрещено находиться на уровне с указанным. Аналогично легко показать, что при  $n = 2$  максимальное число электронов второго уровня равно 8, при  $n = 3$  восемнадцать (18).

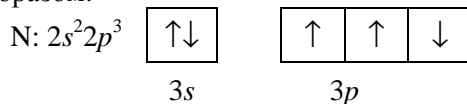
Как видно, *максимальное число электронов на энергетическом уровне с данным значением главного квантового числа равно  $2n^2$ .*

Принцип Паули, являющийся одним из наиболее важных законов квантовой механики, относится ко всем элементарным частицам, имеющим полуцелый спин.

**Правило Хунда (Гунда): наиболее устойчивому состоянию атома соответствует состояние с максимально возможным числом неспаренных электронов на вырожденных орбиталях.**

Правило Хунда определяет порядок заполнения орбиталей одного подуровня (с одинаковыми значениями  $n$ , и  $\ell$ ), в пределах которого электроны заполняют максимальное число орбиталей. При таком размещении суммарный спин электронов в данном подуровне и в атоме в целом будет максимально возможным.

Например, в электронно-графическом выражении атом азота можно изобразить следующим образом:



**Правило Клечковского.** Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням осуществляется в соответствии с принципом наименьшей энергии. В первую очередь заполняются орбитали того уровня, энергия которого меньше. Из приведенных данных следует, что энергия электрона на данной орбитали в основном определяется значениями главного ( $n$ ) и побочного ( $\ell$ ) квантовых чисел. Поэтому энергетическим уровням с меньшей энергией соответствуют меньшие значения суммы ( $n + \ell$ ). Вследствие этого **заполнение орбиталей электронами осуществляется в порядке увеличения суммы главного и побочного квантовых чисел ( $n + \ell$ ).** Эту закономерность называют первым правилом Клечковского. Если орбитали имеют равные величины сумм ( $n + \ell$ ), то порядок заполнения подчиняется *второму правилу Клечковского*, которое гласит: **при одинаковых значениях сумм ( $n + \ell$ ) сначала заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа.**

Основное значение правил Клечковского заключается в их предсказательном характере, они дают возможность определить электронные структуры как известных, так и неизвестных еще только синтезируемых элементов.

Отклонения от ожидаемого по правилу Клечковского порядка заполнения электронных слоев встречаются для некоторых атомов в основном состоянии, например —  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$ ,  ${}_{46}\text{Pd}$ ,  ${}_{47}\text{Ag}$ ,  ${}_{64}\text{Gd}$ ,  ${}_{78}\text{Pt}$ ,  ${}_{79}\text{Au}$ . Эти отклонения объясняются тем, что наполовину и полностью заполненные орбитали  $d$ -подуровня

обладают повышенной устойчивостью, поэтому часто электрон перескакивает с внешнего  $s$ -уровня на  $d$ -подуровень, чтобы заполнить конфигурацию  $d^5$  или  $d^{10}$ .

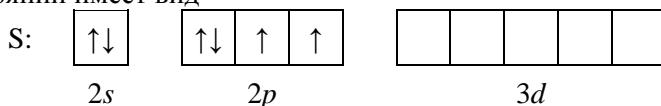
### Электронные формулы атомов химических элементов, возбужденное состояние.

Предложено два способа составления схем распределения электронов в атоме:

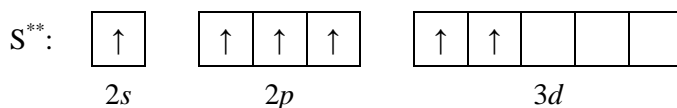
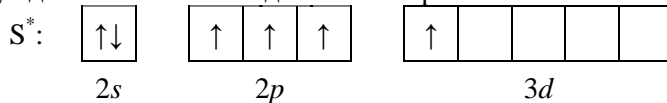
1) в виде формул электронных конфигураций, где показатель степени при условном обозначении орбитали указывает число находящихся на ней электронов;

2) в виде квантовых ячеек (условно их изображают клеткой, кружком или черточкой) — для изображения электронных орбиталей и стрелок, направление которых указывает на ориентацию спинов — для обозначения электронов.

При образовании соединений и установления необходимого числа связей атом может переходить в возбужденное состояние, зависящее от строения валентного слоя. Электронно-графическая формула валентного слоя атома серы в основном состоянии имеет вид



Наличие пустых  $3d$  орбиталей в третьем периоде позволяет получить два валентно-возбужденных состояния для атома серы:



## 2.5. Строение валентных орбиталей атомов элементов и их положение в Периодической системе

**Элементы малых периодов.** Первый период состоит всего из двух элементов: H и He. Второй и 3-й периоды содержат по 8 элементов. У элементов 2-го периода заполняется слой  $L$  ( $n = 2$ ): сначала  $2s$ -орбитали, а потом последовательно три  $2p$ -орбитали. В атоме неона достигается максимально возможное число электронов на втором квантовом слое.

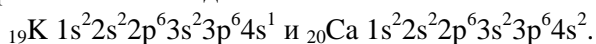
Таким образом, общее число элементов во втором периоде соответствует максимально возможному числу электронов  $2n^2 = 8$ .

У элементов третьего периода заполняется  $M$ -слой ( $n = 3$ ), состоящий из  $3s$ ,  $3p$ - и  $3d$ -орбиталей. Как и во втором периоде, у двух первых элементов (Na и Mg) заполняются  $s$ -орбитали, у шести последних (от Al до Ar) —  $p$ -орбитали, например:



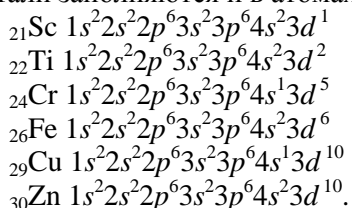
У последнего элемента 3-го периода — аргона Ar (как и у Ne) завершается заполнение  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Его внешний слой ( $M$ -слой) представляет собой совокупность четырех двухэлектронных облаков (одного в форме шара, трех других в форме гантели). У атомов элементов 3-го периода в двух первых квантовых слоях ( $K$  и  $L$ ) повторяется электронная конфигурация атома неона ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ). Элементы, в атомах которых идёт заполнение  $s$ -орбиталей, называются  $s$ -элементами, а элементы, в атомах которых заполняются  $p$ -орбитали, —  $p$ -элементами.

**Элементы больших периодов.** Периоды 4-й и 5-й содержат по 18 элементов. У атомов элементов 4-го периода начинает заполняться  $4s$ -орбиталь слоя  $N$  ( $n = 4$ ). Появление электрона в  $4s$ -состоянии при наличии свободных  $3d$ -орбиталей обуславливается экранированием (заслонением) ядра плотным и симметричным электронным слоем  $3s^2 3p^6$ . В связи с отталкиванием от этого слоя для 19-го электрона атома калия и 20-го электрона атома кальция оказывается энергетически выгодным  $4s$ -состояние:



При дальнейшем возрастании заряда ядра у следующего после кальция элемента — скандия —  $3d$ -состояние становится энергетически более выгодным, чем  $4p$ .

Поскольку в  $d$ -состоянии может находиться десять электронов,  $3d$ -орбитали заполняются и в атомах следующих элементов 4-го периода:



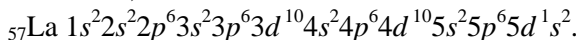
Для элементов Cr и Cu электроны с  $s$ -уровня переходят на  $d$ -подуровень для заполнения его до устойчивой и симметричной конфигурации  $d^5$  или  $d^{10}$  соответственно.

Элементы, в атомах которых заполняются  $d$ -орбитали, называются  $d$ -элементами. У  $d$ -элементов 4-го периода слой  $M$  достраивается до 18 электронов.

После заполнения  $3d$ -орбиталей у последующих шести элементов (от Ca до Kr) заполняются  $p$ -орбитали внешнего слоя. Таким образом, 4-й период начинается двумя  $s$ -элементами и заканчивается шестью  $p$ -элементами, но в отличие от 2-го и 3-го периодов между  $s$ - и  $p$ -элементами располагаются десять  $d$ -элементов.

В пятом периоде заполнение электронных слоев и подслоев происходит, как и в 4-м периоде, а именно: у двух первых  $s$ -элементов (Rb и Sr) и шести последних  $p$ -элементов (In–Xe) заполняется внешний слой. Между  $s$ - и  $p$ -элементами располагаются десять  $d$ -элементов (от Y до Cd), у которых заполняются  $d$ -орбитали предвнешнего слоя ( $4d$ -подслой).

Шестой период содержит 32 элемента и также начинается двумя  $s$ -элементами (Cs и Ba). Далее, у лантана начинает заполняться  $d$ -орбиталь предвнешнего слоя ( $5d$ -подслой):



У четырнадцати следующих за лантаном элементов от церия (Ce) до лютеция (Lu) энергетически более выгодно оказывается  $4f$ -состояние по сравнению с  $5d$ -состоянием. Поэтому у этих элементов происходит заполнение  $4f$ -орбиталей (третий снаружи слой). Затем продолжается заполнение  $5d$ -орбиталей (Hf–Hg). И этот период завершается шестью  $p$ -элементами (Tl–Rn). Таким образом, в 6-м периоде, кроме двух  $s$ -элементов, десяти  $d$ -элементов и шести  $p$ -элементов, располагаются еще четырнадцать  $f$ -элементов, что приводит к значительному увеличению заряда ядра и уменьшению радиуса атомов в данном периоде. Это явление получило название *лантаноидного сжатия*.

В седьмом периоде имеются два  $s$ -элемента (Fr и Ra), за ними следуют  $d$ -элементы Ac и четырнадцать  $f$ -элементов (Th–Lr), далее снова  $d$ -элементы (Ku, Ns), элементы 106–110. В противоположность предыдущему периоду 7-й период не завершен.

Все отмеченное выше позволяет сделать вывод, что по мере роста заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры атомов элементов, а следовательно, повторяются и их свойства, зависящие от строения электронной оболочки атомов.

В настоящее время **периодический закон**, впервые сформулированный Д. И. Менделеевым в 1869 г., формулируется следующим образом:

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

**Периоды и группы периодической системы.** Периодический закон, формализованный в графической форме, имеет вид таблицы, называемой Периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Известно более 400 вариантов изображения периодической системы, но наибольшее распространение получили восьми-, восемнадцати- и тридцатидвухклеточные таблицы, соответствующие емкости энергетических слоев из 8, 18 и 32 электронов.

Периодическое изменение свойств элементов теория строения атомов объясняет периодическим повторением строения внешнего энергетического уровня. В этом заключается физический смысл периодического закона.

Химические элементы в периодической системе объединяются в естественные совокупности в зависимости от строения электронных оболочек. Эти совокупности элементов в таблице изображаются горизонтальными и вертикальными рядами. Горизонтальные ряды называются *периодами*, вертикальные — *группами и подгруппами*.

*Период* представляет собой горизонтальный ряд элементов, в атомах которых происходит последовательное заполнение одинакового количества электронных уровней. Различная длина периодов связана с различиями в последовательности заполнения орбиталей.

Номер периода совпадает со значением главного квантового числа  $n$  внешнего заполняемого уровня и показывает общее число энергетических уровней, занятых электронами в невозбужденном атоме (в нормальном состоянии). В этом заключается *физический смысл номера периода*.

В пределах одного и того же периода  $d$ - и  $f$ -элементы объединяются в семейства. Так, в четвертом, пятом и шестом периодах это семейства из десяти  $3d$ - (от скандия Sc до цинка Zn),  $4d$ - (от иттрия Y до гадолиния Gd) и  $5d$ - (от лантана La и гафния Hf до ртути Hg) элементов. В шестом и седьмом периодах эти семейства состоят из четырнадцати  $4f$ -элементов — лантаноидов (от церия Ce до лютеция Lu) и  $5f$ -элементов — актиноидов (от тория Th до лоуренсия Lr).

По максимальному числу электронов на внешнем энергетическом уровне невозбужденного атома химические элементы располагаются в вертикальных рядах, называемых группами. В периодической системе восемь групп. В группах химические элементы подразделяются на подгруппы:  $s$ - и  $p$ -элементы образуют главную подгруппу, или подгруппу А,  $d$ -элементы объединяются в побочную подгруппу, или подгруппу В.

Для  $s$ - и  $p$ -элементов число электронов внешнего слоя обычно совпадает с номером группы, в которой они расположены. Например, азот, помещенный в пятую группу, имеет на внешнем уровне пять электронов ( ${}_{7}\text{N} — 2s^2 2p^3$ ), элемент восьмой группы неон — восемь электронов ( ${}_{10}\text{Ne} — 2s^2 2p^6$ ). *Физический смысл номера группы* заключается в том, что он, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей.

Первые шесть  $d$ -элементов семейства общее число  $s$ - и  $d$ -электронов внешнего и предвнешнего подуровней также совпадает с номером группы, где они находятся. Например, у скандия из третьей группы четвертого периода оно равно трем ( ${}_{21}\text{Sc} — 3d^1 4s^2$ ), а у хрома, находящегося в том же периоде, но в шестой группе — шести ( ${}_{24}\text{Cr} — 3d^5 4s^1$ ). Побочные подгруппы включают элементы, атомы которых имеют на внешнем уровне один или два электрона, при этом валентными могут быть не только электроны внешнего, но и предвнешнего (предпоследнего) электронного слоя. Элементы, имеющие одинаковый внешний слой, называются *электронными аналогами* (например, азот N и фосфор P). Элементы, имеющие одинаковые внешний и предвнешний слои, называются *полными электронными аналогами* (например, бром Br и иод I) и проявляют наиболее близкие химические свойства в простом виде и в соединениях.

Следует отметить, что пока нет однозначного понимания, в какую группу следует помещать водород. Основная особенность этого элемента заключается в том, что в его атоме единственный электрон находится в непосредственной близости от ядра и не отделен от его действия промежуточными электронными слоями. Исходя из числа внешних электронов, водород следует разместить в первой группе. Однако его положительно заряженный ион  $\text{H}^+$  не имеет никакого сходства с катионами металлов из этой группы. Напротив, если исходить из того, что атому водорода не хватает до завершения внешнего уровня одного электрона и способности этого атома образовывать отрицательно заряженный

ион, то водород нужно поместить в седьмую группу. Вследствие отмеченных особенностей положение водорода в периодической системе в значительной мере условно.

Электронное строение атомов обуславливает следующие закономерности в изменении химических свойств элементов:

*а) в периодах слева направо с ростом заряда ядра атомов металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические усиливаются;*

*б) в группах сверху вниз с ростом заряда ядра атомов металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические ослабевают.*

Периодический закон обычно представляют в табличной форме. Таблица, в которой элементы располагаются в I–VIII группах (короткая форма), широко представлена в школьных учебниках, поскольку она наглядна. Однако решением Конгресса ИЮПАК рекомендованной к применению является «длинная» ее версия, где элементы располагаются в 18 группах.

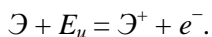
## 2.6. Периодические свойства атомов.

### Атомные радиусы, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность

Свойства элементов, зависящие от строения электронной оболочки атома, изменяются по периодам и группам периодической системы. Поскольку в ряду элементов-аналогов электронные структуры лишь сходны, но не тождественны, то при переходе от одного элемента в группе к другому для них наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее отчетливо выраженное закономерное изменение.

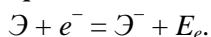
Химическая природа элемента обусловлена способностью его атома терять или приобретать электроны. Эта способность количественно оценивается величинами энергий ионизации и сродства к электрону.

*Энергией ионизации ( $E_u$ ) называется минимальное количество энергии, необходимое для отрыва и полного удаления электрона из атома в газовой фазе при  $T = 0^\circ\text{K}$  без передачи освобожденному электрону кинетической энергии с превращением атомов в положительно заряженный ион:*



Энергия ионизации является положительной величиной и имеет наименьшие значения у атомов щелочных металлов и наибольшие у атомов благородных (инертных) газов.

*Сродством к электрону ( $E_e$ ) называется энергия, выделяемая или поглощаемая при присоединении электрона к атому в газовой фазе при  $T = 0^\circ\text{K}$  с превращением атома в отрицательно заряженный ион без передачи частице кинетической энергии:*



Максимальным сродством к электрону обладают галогены, особенно фтор ( $E_e = 328 \text{ кДж/моль}$ ).

Величины  $E_u$  и  $E_e$  выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электронвольтах на атом (эВ).  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ .

**Способность связанного атома смещать к себе электроны химических связей, повышая около себя электронную плотность, называется электроотрицательностью.** Это понятие в науку введено Л. Полингом. Электроотрицательность обозначается символом  $\chi$  и характеризует стремление данного атома к присоединению электронов при образовании им химической связи. Для количественной оценки  $\chi$  предложено несколько различных методов.

По Р. Маликену электроотрицательность атома оценивается полусуммой энергий ионизации и сродства к электрону свободного атома

$$\chi = (E_e + E_u)/2.$$

Наибольшее распространение в учебной литературе получила шкала относительных электроотрицательностей (ОЭО), предложенная Л. Полингом. В этой шкале электроотрицательность выражается в относительных единицах. За единицу шкалы Полинга условно принята электроотрицательность атома лития ( $\chi = 1,0$ ), а обладающий наибольшей способностью притягивать электроны атом фтора имеет  $\chi = 4,0$ .

Относительная электроотрицательность некоторых элементов представлена в таблице 2.5.

В периодах наблюдается общая тенденция роста энергии ионизации и электроотрицательности с ростом заряда ядра атома, в группах эти величины с увеличением порядкового номера элемента убывают. Однако данная закономерность носит неравномерный характер, поскольку ионизация заполненного электронного уровня требует большей энергии, чем незавершенного.

*Следует подчеркнуть*, что элементу нельзя приписать постоянное значение электроотрицательности, так как оно зависит от многих факторов, в частности от валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит, числа и вида атомов-соседей.

Таблица 2.5

**Относительная электроотрицательность элементов по Полингу**

H 2,2						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,0	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,8	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					

Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 2,0	Zn 1,65
Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,24	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69
La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,0

**Атомные и ионные радиусы.** Размеры атомов и ионов определяются размерами электронной оболочки. Согласно квантово-механическим представлениям, электронная оболочка не имеет строго определенных границ. Поэтому за радиус свободного атома или иона можно принять теоретически рассчитанное расстояние от ядра до положения главного максимума плотности внешних электронных облаков. Это расстояние называется орбитальным радиусом. На практике обычно используют значения радиусов атомов и ионов, находящихся в соединениях, вычисленные исходя из экспериментальных данных. При этом различают ковалентные и металлические радиусы атомов.

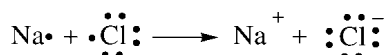
Зависимость атомных и ионных радиусов от заряда ядра атома элемента носит периодический характер. В периодах по мере увеличения атомного номера радиусы имеют тенденцию к уменьшению. Наибольшее уменьшение характерно для элементов малых периодов, поскольку у них заполняется внешний электронный уровень. В больших периодах в семействах *d*- и *f*-элементов это изменение менее резкое, так как у них заполнение электронов происходит в предпредвнешнем слое. В подгруппах радиусы атомов и одновалентных ионов в общем увеличиваются, так как возрастает число электронных слоев.

### 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

#### 3.1. Электронные модели химической связи

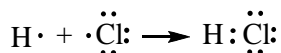
Первая модель, описывающая динамическое поведение электронов в молекуле, была предложена в 1913 г. Н. Бором. В случае молекулы водорода, по предложению Бора, два электрона движутся по окружности синхронно на противоположных концах диаметра, расположенного симметрично относительно ядер атомов водорода. Центробежная сила, действующая на каждый электрон, уравновешивается притяжением их к двум ядрам и отталкиванием электронов между собой. Однако эта модель не получила дальнейшего развития, так как неправильно предсказывала величину энергии связи молекулы и приводила к ошибочной трактовке молекулярного спектра поглощения, обусловленного переходами электронов с одного уровня на другой.

В 1916 г. немецкий физик В. Коссель предположил, что, вступая в соединение, атомы элементов приобретают устойчивую электронную оболочку благородного газа. Атомы металлов при этом отдают свои валентные электроны, приобретая 8-электронную конфигурацию благородного газа предыдущего периода, а неметаллы присоединяют недостающие электроны до достижения устойчивой оболочки последующего инертного газа:



Эта работа Косселя легла в основу теории *ионной химической связи*, но не объясняла образования химической связи в молекулах типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , в молекулах органических веществ.

В этом же 1916 г. американский физикохимик Г. Льюис выдвинул другую идею: химическая связь между атомами образуется не только в результате переноса электрона, но и при обобществлении пары электронов двумя атомами:



Посредством такого обобществления электронов атомы также приобретают устойчивую завершённую конфигурацию атомов благородных газов. Эта идея Льюиса положила начало теории *ковалентной химической связи*. С тех пор соединительная черта — валентный штрих — в химической формуле стала символом общей пары электронов.

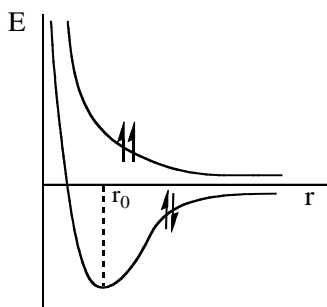
В ковалентных соединениях пара электронов двух одинаковых атомов находится на равном расстоянии от их ядер. В случае же разных атомов эта пара смещается к одному из них с образованием *полярной связи*. Ионная связь при таком подходе может рассматриваться как частный, предельный случай полярной связи, когда связывающая пара электронов целиком смещена к одному из атомов, что эквивалентно переходу электрона с одного атома на другой.

Теория Льюиса помогла систематизировать огромный экспериментальный материал, дала разумную классификацию типов химической связи: ковалентной, полярной, ионной. Однако эта теория основывалась на чисто формальном описании и не вскрывала причин обобществления электронов двумя атомами.

### 3.2. Описание химической связи в молекуле водорода. Кривая потенциальной энергии

В 1927 г. немецким ученым В. Гайтлеру и Ф. Лондону при рассмотрении наиболее простой из всех существующих молекул — молекулы водорода — на основе квантово-механической теории удалось обосновать теорию Льюиса. Рассчитав кривую потенциальной энергии молекулы  $H_2$ , они дали первое объяснение причин, обуславливающих объединение атомов в молекулу с образованием прочной химической связи.

В соответствии с рисунком 3.1 при сближении ядер из-за притяжения между электронами и ядрами полная энергия  $E$  понижается и на каком-то расстоянии  $r_0$  между ядрами имеет минимальное значение.



**Рис. 3.1**

*Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы*

Это расстояние  $r_0$  называют *равновесным расстоянием*, оно соответствует длине связи между атомами. При дальнейшем сближении ядер из-за их отталкивания полная энергия  $E$  возрастает и при  $r \rightarrow 0$   $E \rightarrow \infty$ . Полученную таким образом полную энергию  $E$  можно использовать в качестве потенциала при решении уравнения движения ядер. Поэтому соответствующая кривая  $E$  называется *кривой потенциальной энергии*. Для молекул, содержащих более двух атомов, при изменении межатомных расстояний можно получить поверхность потенциальной энергии.

При расчете  $E$  для молекулы водорода Гайтлер и Лондон предположили, что образование молекулы в основном не меняет электронную структуру составляющих ее атомов, а энергия ковалентной связи обусловлена обменом электронов между атомами. Используя приближенную двухэлектронную функцию, выраженную через атомные орбитали, Гайтлер и Лондон рассчитали кривую потенциальной энергии молекулы водорода и обнаружили, что эта кривая имеет минимум только в том случае, если электронам сближающихся атомов



водорода приписать различные значения проекций спиновых моментов  $m_s$ . В противном случае при уменьшении межатомного расстояния  $r$  полная энергия  $E$  постоянно увеличивается.

Согласно расчетам Гайтлера и Лондона, минимум кривой потенциальной энергии молекулы водорода соответствовал  $r_0 = 0,8 \cdot 10^{-10}$  м и энергии 308,8 кДж/моль. Экспериментальное значение энергии диссоциации молекулы водорода составляет 458,4 кДж/моль, а межатомное расстояние —  $0,74 \cdot 10^{-10}$  м. Таким образом, несмотря на простоту использованного приближения, Гайтлеру и Лондону удалось получить весьма удовлетворительные результаты.

Работа Гайтлера и Лондона показала, что химическая связь между атомами имеет электрическую природу: в молекуле водорода между ядрами плотность электронного заряда повышена, что и удерживает их вместе. Таким образом, пребывание двух электронов в поле двух ядер оказывается энергетически более выгодным, чем каждого электрона в поле одного ядра.

Используя предложенную Гайтлером и Лондоном для молекулы водорода концепцию образования химической связи парой электронов, локализованной на этой связи, американские ученые Дж. Слетер и Л. Полинг распространили ее на многоатомные молекулы. В дальнейшем эта концепция получила название *метода валентных связей (МВС)*.

### 3.3. Типы химической связи

Химическая связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов. Это утверждение составляет суть *критерия максимального перекрывания*, использующегося при описании взаимодействия атомов и молекул.

При образовании химической связи возможны следующие типы, зависящие от формы перекрывающихся атомных орбиталей:  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связи. Для  $\sigma$ -связей характерно то, что область перекрывания атомных орбиталей, образующих эти связи, лежит на линии, соединяющей ядра. В соответствии с рисунком 3.2 она может быть образована за счет двух  $s$ -электронов,  $s$ - и  $p$ -электронов и двух  $p$ -электронов.

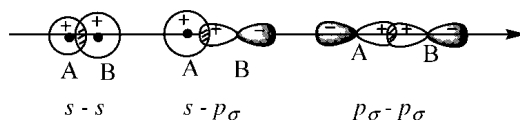
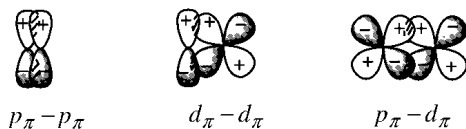


Рис. 3.2

*Перекрывания атомных орбиталей по  $\sigma$ -типу*

Говорят, что  $\sigma$ -связи обладают осевой или цилиндрической симметрией. Это означает, что при вращении молекулы вокруг оси, соединяющей ядра, ни форма электронного облака, ни знаки волновых функций не изменяются. Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется *одинарной*. Одинарная связь — всегда  $\sigma$ -связь.

В соответствии с рисунком 3.3 связи  $\pi$ -типа характеризуются наличием максимумов перекрывания симметрично по обе стороны от линии, соединяющей ядра. Знаки волновых функций, осуществляющих  $\pi$ -связи, изменяются при вращении молекулы вокруг оси, соединяющей ядра, т. е. в данном случае осевая симметрия отсутствует.

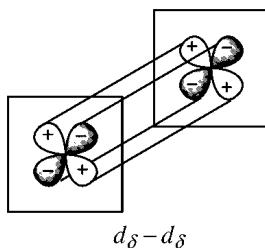


**Рис. 3.3**

*Перекрывание атомных орбиталей по  $\pi$ -типу*

Такой вид связи получается при перекрывании  $p$ - и  $d$ -орбиталей. При образовании  $\pi$ -связей электронные облака перекрываются меньше, чем в случае  $\sigma$ -связей. Вследствие этого  $\pi$ -связи, как правило, менее прочны, чем  $\sigma$ -связи, образованные теми же атомными орбиталями.

В соответствии с рисунком 3.4  $\delta$ -связи образуются при перекрывании  $d$ -орбиталей двух атомов, лежащих в параллельных плоскостях.



**Рис. 3.4**

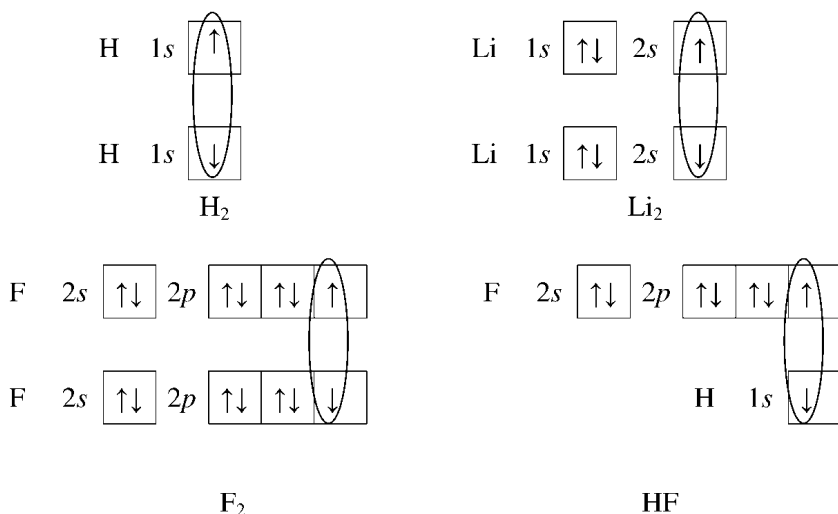
*Перекрывание атомных орбиталей по  $\delta$ -типу*

Этот тип перекрывания встречается в координационных (комплексных) соединениях, образованных двумя и более  $d$ -элементами.

### 3.4. Механизмы образования химической связи

**Если на получение электронной пары от каждого атома идет по одному электрону, то механизм образования такой связи называется обменным.** В молекулах  $H_2$  и  $Li_2$  связи образуются неспаренными  $s$ -электронами, а в молекулах галогенов — неспаренными  $p$ -электронами. В молекулах же галогеноводородов связи образуются  $s$ -электронами водорода и  $p$ -электронами галогенов в соответствии с рисунком 3.5.

Особенностью образования соединений по обменному механизму является **насыщаемость химических связей**, которая показывает, что атом образует не любое, а ограниченное число связей. Насыщаемость химических связей представляет собой экспериментальный факт, состоящий в том, что электрон, как правило, участвует в образовании одной химической связи.

**Рис. 3.5**

*Схематическое представление образования химической связи в молекулах  $\text{H}_2$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HF}$  по обменному механизму*

Причина этого состоит в отталкивании электронов с одинаковыми значениями проекций спиновых моментов  $m_s$ , что вытекает из принципа Паули. Так, молекула  $\text{H}_2$  устойчива. Пара электронов этой молекулы всегда будет отталкивать неспаренный электрон третьего атома, так как в молекуле водорода уже есть один электрон с таким же значением проекции спинового момента  $m_s$ , что и у приближающегося третьего атома. Электронная плотность в области соприкосновения третьего атома понижается, и растет кулоновское отталкивание парой ядер. В этом смысле связь в молекуле  $\text{H}_2$  насыщена.

Принцип насыщаемости химических связей указывает также на то, что если атом имеет несколько неспаренных электронов, то чаще всего все они участвуют в образовании химической связи. Например, в случае атома азота с тремя неспаренными  $p$ -электронами устойчивым соединением с водородом будет  $\text{NH}_3$ , а не  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$ .

Химическая связь может образовываться и по *донорно-акцепторному механизму*. В этом случае электронная пара предоставляется одним из атомов (донором), а второй атом (акцептор) предоставляет свою вакантную орбиталь. На рисунке 3.6 с помощью электронно-графической схемы показано образование иона аммония  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$  по донорно-акцепторному механизму. В рассматриваемом примере атом азота с парой  $2s$ -электронов является донором, а ион водорода, не имеющий электронов на  $1s$ -орбитали, — акцептором.

Химическая связь, образованная по указанному механизму, называется *донорно-акцепторной*. Такая связь осуществляется также парой электронов (общей для двух атомов), поэтому по своей природе она является ковалентной. Донорно-акцепторные взаимодействия увеличивают число образующих химических связей. Так, в аммиаке атом азота имеет три связи  $\text{N}-\text{H}$ , а в ионе аммония — четыре.

Огромную роль донорно-акцепторные взаимодействия играют в координационных (комплексных) соединениях. Например, в соответствии с рисунком 3.7 в ионах  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  образование связи молекул аммиака с ионами металла осуществляется по донорно-акцепторному механизму.

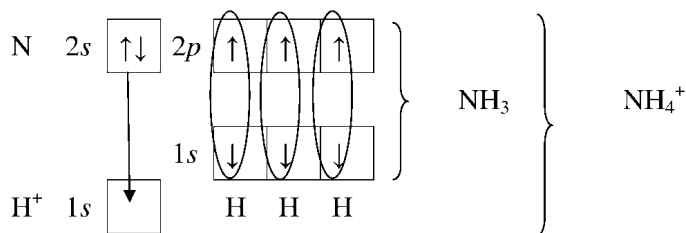


Рис. 3.6

Схема образования связи по донорно-акцепторному механизму

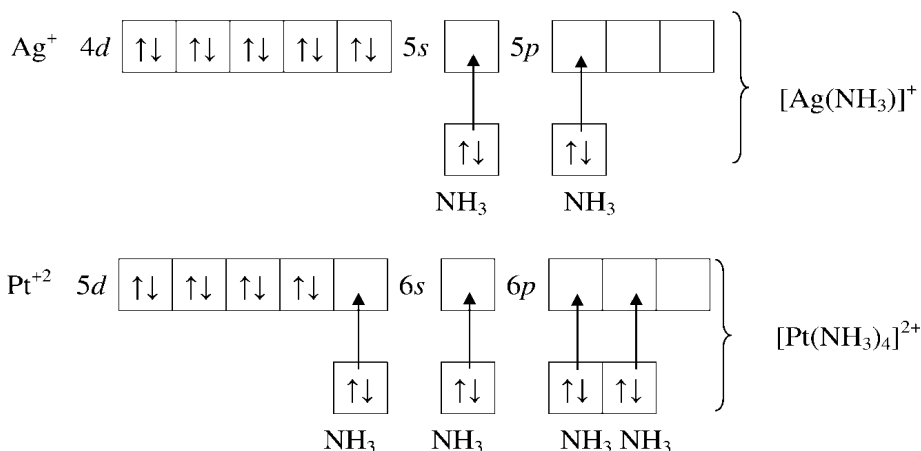


Рис. 3.7

Схематическое представление образования химической связи по донорно-акцепторному механизму в комплексных ионах  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Неподеленные электронные пары молекул аммиака являются донорами электронов, а роль их акцепторов играют вакантные орбитали, имеющиеся в пределах валентных оболочек ионов металлов.

### 3.5. Основные характеристики химической связи

Химическая связь описывается взаимосвязанными характеристиками: энергией, длиной, кратностью и полярностью. Для соединений, состоящих из более чем двух атомов, существенными являются значения углов между связями и полярность молекул в целом.

**Энергией связи называется энергия, выделяющаяся при образовании молекул из одиночных газообразных атомов.** Энергию связи обычно выражают в кДж/моль или ккал/моль. Эта одна из важнейших характеристик химической связи. Более устойчива та система, которая содержит меньше энергии. Из-

вестно, например, что атомы водорода стремятся объединиться в молекулу. Это означает, что система, состоящая из молекул  $\text{H}_2$ , содержит меньше энергии, чем система, состоящая из атомов  $\text{H}$  (рис. 3.2 — энергетическая кривая Гайтлера). Сближение атомов сопровождается выделением энергии, которое будет тем больше, чем больше перекроются электронные облака. В большинстве случаев ионные и ковалентные химические связи характеризуются энергией связи порядка 400 кДж/моль.

**Длиной связи называется равновесное расстояние между ядрами связанных между собой атомов.** Длины связей в различных соединениях имеют величины от десятых долей до двух-трех ангстрем ( $10^{-10}$  м). Минимальная длина химической связи в молекуле  $\text{H}_2$  — 0,74 Å. Длины связей так же, как и углы между ними, определяют с помощью дифракционных и спектроскопических методов. Чем короче длина связи, тем больше ее энергия, то есть связь прочнее.

**Кратность связи определяется по количеству электронных пар, связывающих два атома.** Так, в молекуле этана связь атомов углерода осуществляется одной общей электронной парой  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ , в результате чего она однократна. В этилене — двумя электронными парами  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , то есть связь двукратна. С увеличением кратности связи между атомами увеличивается энергия связи и уменьшается ее длина. Так, для указанных углеводородов при увеличении кратности связи углерод-углерод их энергии имеют следующие значения: 347 (этан) и 523 (этилен) кДж/моль, а длины связей —  $1,54 \cdot 10^{-10}$  и  $1,35 \cdot 10^{-10}$  м соответственно.

**Полярность связи обуславливается смещением связывающей атомы электронной пары к более электроотрицательному атому.** В случае двухатомной молекулы, состоящей из атомов различных элементов, на одном ее атоме может быть отрицательный заряд  $-q$ , вызванный смещением к нему электронной пары, а на другом — положительный  $+q$ . В результате такая молекула с пространственным разделением зарядов будет обладать электрическим дипольным моментом  $\mu$ , который определяется произведением абсолютной величины заряда  $q$  на расстояние между ними  $l$ , то есть  $\mu = q \cdot l$ . Дипольный момент  $\mu$  измеряется экспериментально и выражается в кулон-метрах (Кл·м). С помощью этой характеристики можно оценить распределение в молекуле электрических зарядов и степень ионности или ковалентности химических связей.

Разность ОЭО атомов, входящих в молекулу, характеризует тип связей. В ионных соединениях электронная пара должна быть практически локализована на одном из атомов, что эквивалентно переносу электронов с одного атома на другой и образованию пары ионов (ионных структур). Молекул с чисто ионными связями даже при самой большой разности в ОЭО атомов элементов, по видимому, не существует, и можно говорить лишь о преимущественно ионном характере связей. Если ОЭО атомов равны, то вклады ионных структур в энергию связи очень малы, и связь считается чисто ковалентной. Это выполняется с молекулами с одинаковыми ядрами (гомоядерных). В таком случае электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам. Между двумя крайними

случаями ковалентной и ионной связи находятся двухатомные молекулы с полярными связями, в которых разность ОЭО умеренная, и электронная пара только смещена к более электроотрицательному атому.

В многоатомных молекулах ситуация осложняется, так как при оценке ЭО атома следует учитывать его ближайшее окружение.

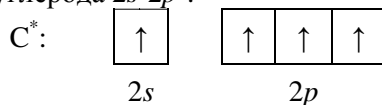
К перечисленным характеристикам химических связей следует добавить их *направленность*, которая будет рассмотрена при обсуждении геометрической конфигурации молекул и ионов.

### 3.6. Метод валентных связей (МВС) для описания многоатомных молекул

МВС в основном применяется для рассмотрения молекул с ковалентными связями.

**Валентные состояния атомов.** Одной из наиболее важных характеристик элемента является его валентность. *Валентность — это свойство атома химического элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента.* На ранних этапах МВС валентность атома определялась числом его неспаренных электронов, участвующих в образовании химических связей. Элементы I и VII групп периодической системы, согласно таким представлениям, одновалентны, так как им соответствуют электронные конфигурации  $ns^1$  и  $ns^2np^5$  с одним неспаренным электроном на  $s$ - и  $p$ -орбиталях. Элементы VI группы ( $ns^2np^4$ ), имеющие два неспаренных электрона, двухвалентны, а V группы ( $ns^2np^3$ ) — трехвалентны. В III же группе периодической системы конфигурация внешних электронов атомов — ( $ns^2np^1$ ). Таким образом, элементы II группы должны быть одновалентны. Вместе с тем для них, как и для многих других элементов, характерно образование связей, повышающих количество неспаренных электронов в основном состоянии. Для объяснения образования химических связей в этих случаях было введено понятие *валентного состояния*, которое можно определить как состояние атома в молекуле, описывающее химические связи определенного типа и пространственного расположения. Если число неспаренных электронов основного состояния атома достаточно для образования всех связей этого атома в химическом соединении, то валентное состояние описывается только с их помощью. В других случаях необходимо привлекать возбужденные атомные состояния.

Так, образование четырех связей в молекулах, содержащих углеродный атом, не удастся представить с помощью его основного состояния  $2s^22p^2$ . В валентном состоянии, соответствующем этим связям, должно быть четыре неспаренных электрона, которые можно получить, если использовать возбужденное состояние атома углерода  $2s^12p^3$ :



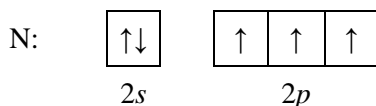
Для атомов элементов главных подгрупп третьего и последующих периодов характерны соединения с количеством связей, значительно превышающим число неспаренных электронов в их основном состоянии, например  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . В рамках МВС предполагается, что все образующиеся связи являются двухцентровыми и двухэлектронными, поэтому для таких атомов принимается валентное состояние с неспаренными электронами на внешних, свободных в основном состоянии орбиталях. Так, для описания шести связей в молекуле  $\text{SF}_6$  следует рассматривать валентное состояние атома серы конфигурации  $3s^1 3p^3 3d^2$ , дающее шесть неспаренных электронов.

Введение валентного состояния является необходимым этапом в МВС. Это состояние не является наблюдаемым (спектроскопическим), а представляет собой гипотетическое понятие, используемое для описания состояния атома, когда он находится в молекуле. Переход атома в возбужденное состояние, требующийся для образования большего количества неспаренных электронов, сопровождается затратами энергии, которая, как полагается в МВС, компенсируется энергией образования дополнительных химических связей.

В МВС широко используются внешние  $nd$ -орбитали атомов, свободные в основном состоянии. Эти атомные орбитали (АО) элементов начала периодической системы имеют более высокие значения энергий, чем  $(n+1)s$ - и  $(n+1)p$ -орбитали. Валентные состояния с их участием должны иметь очень большую энергию, а образующиеся связи не могут быть прочными, так как  $nd$ -орбитали слишком диффузны. Для того чтобы все-таки использовать эти  $nd$ -АО для описания структуры связей в МВС часто делается предположение, что в валентном состоянии они сжаты и имеют меньшую энергию по сравнению с орбиталями в свободном атоме.

Используемое ранее определение валентности атома элемента по числу его неспаренных электронов, участвующих в образовании химических связей, не могло быть применено для описания соединений с донорно-акцепторными связями. В настоящее время *валентность* атома элемента определяется по количеству химических связей за счет его неспаренных электронов, пустых и полностью заполненных орбиталей валентного электронного слоя.

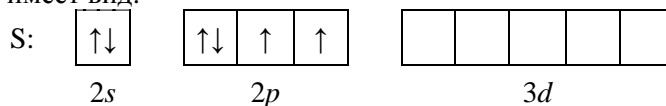
Например, электронно-графическая формула валентного слоя атома азота имеет вид:



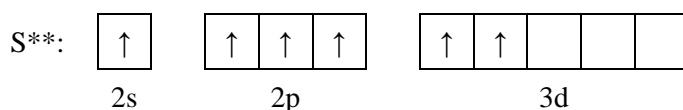
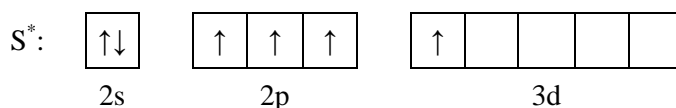
Азот не имеет возможности увеличить свою валентность за счет распаривания электронов  $s$ -подуровня, так как он расположен во 2-ом периоде периодической системы элементов. Поэтому валентные возможности атома азота определяются тремя неспаренными электронами  $p$ -подуровня и неподеленной электронной парой, находящейся на  $2s$  орбитали. Таким образом, азот в соединениях может проявлять валентность 3, когда в образовании связей по обменному механизму участвуют неспаренные электроны, и не выше 4, когда, в до

полнение к этому, образуется связь за счет неподеленной пары по донорно-акцепторному механизму. В аммиаке  $\text{NH}_3$  валентность азота равна 3, а в катионе аммония  $\text{NH}_4^+$  — 4.

Электронно-графическая формула валентного слоя атома серы в основном состоянии имеет вид:

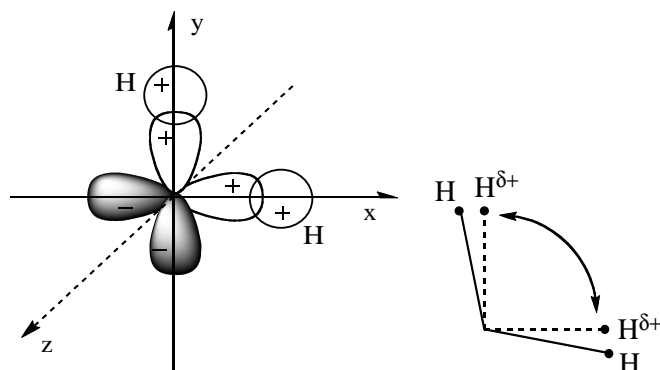


Наличие пустых 3d орбиталей в третьем периоде позволяет получить два валентно-возбужденных состояния для атома серы:



Образование этих состояний позволяет сере проявлять в соединениях помимо валентности 2 еще 4 и 6, в соответствии с числом неспаренных электронов. Например:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Направленность химических связей.** Согласно МВС направленность химических связей, а следовательно и геометрическая конфигурация молекул, определяется взаимным расположением АО, участвующих в образовании химических связей.



**Рис. 3.8**

*Угловая конфигурация молекул типа  $\text{H}_2\text{X}$*

Рассмотрим это на примерах. В случае молекул  $\text{H}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) электронная конфигурация валентного состояния атома  $ns^2np^4$ . Допустим, что конкретно по орбиталям электроны располагаются следующим образом:



$ns^2np_z^2np_x^1np_y^1$ . Как показано на рисунке 3.8, АО  $p_x$  и  $p_y$  вытянуты вдоль осей  $x$  и  $y$ , а их перекрывание с  $1s$ -АО водорода будет максимально, если поместить атомы водорода на эти оси.

Такое расположение и предопределяет угловую конфигурацию молекул  $H_2X$ . Учет кулоновского отталкивания атомов водорода приводит к предположению, что угол между связями  $X-H$  может быть несколько больше  $90^\circ$ . Так, связи  $O-H$  являются сильно полярными: разность ЭО атомов кислорода и водорода составляет 1,3 ед. ОЭО. Связи  $S-H$  и  $Se-H$  гораздо менее полярны:  $\Delta$  ОЭО составляет 0,4 и 0,3 ед. ОЭО соответственно. Поэтому в первом случае — молекуле воды — вследствие большой разности в ЭО атомов элементов электронная плотность в значительной степени смещена к атому кислорода. В результате на атомах водорода должен быть довольно большой положительный заряд. Кулоновское отталкивание атомов водорода должно привести к некоторому возрастанию валентного угла  $HOH$  (до  $104,5^\circ$ ). В случае молекул  $H_2S$  и  $H_2Se$  разность ЭО атомов элементов невелика и не вызывает заметного возрастания валентных углов, близких к  $90^\circ$ .

Изменения валентных углов  $H-N-H$  в гидридных соединениях  $V$  группы периодической системы  $ЭН_3$  также можно объяснить различным кулоновским отталкиванием атомов водорода, образующих связи  $ЭН$  различной степени полярности.

### 3.7. Теория гибридизации

Во многих случаях направленность химических связей в соединениях невозможно объяснить только расположением взаимодействующих АО. Например, как уже отмечалось, для получения четырех связей в молекуле метана следует рассматривать возбужденное состояние атома углерода электронной конфигурации  $ns^1np_x^1np_y^1np_z^1$ . Однако четыре связи, образуемые различными орбиталями атома углерода, не могут быть эквивалентными: три из них будут составлять прямой угол по направлениям осей в декартовой системе координат, а одна — иметь произвольное направление. Вся совокупность экспериментальных данных противоречит такому выводу и свидетельствует о том, что атом углерода имеет тетраэдрическое строение с четырьмя равноценными химическими связями.

Исходя из экспериментально установленного тетраэдрического расположения связей в молекуле метана, Л. Полинг в 1931 г. сделал следующее допущение: атом углерода образует связь не за счет одной  $s$ - и трех  $p$ -АО, а за счет четырех равноценных орбиталей смешанного типа, направленных друг к другу под тетраэдрическим углом  $109,5^\circ$ . Эти равноценные орбитали могут быть описаны линейными комбинациями  $s$ - и  $p$ -АО. На рисунке 3.9 показано, что аналогично строятся три  $sp^2$  и две  $sp$ -гибридные орбитали.

Наборы (общее число) гибридных орбиталей полностью эквивалентны наборам исходных АО, но преимущество их состоит в том, что они лучше описывают возможность атомов образовывать направленные связи.

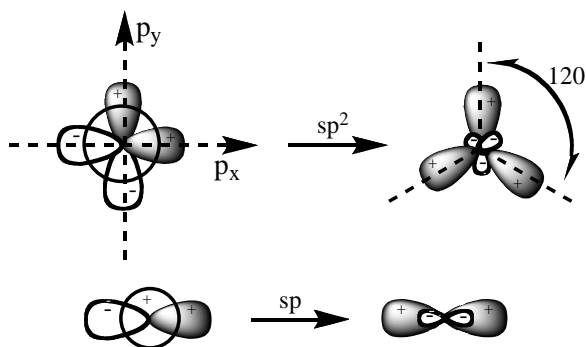


Рис. 3.9

Схематическое изображение гибридных орбиталей

Пространственные конфигурации химических соединений и описывающие эти конфигурации гибридные орбитали центральных атомов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Пространственные конфигурации молекул и ионов и соответствующие им гибридные орбитали центральных атомов

Конфигурация	Гибридизация	Примеры
Линейная	$sp$	$\text{BeCl}_2$ , $\text{CO}_2$
Треугольная	$sp^2$	$\text{BF}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$
Тетраэдрическая	$sp^3$	$\text{CH}_4$ , $\text{BF}_4^-$
Квадратная	$dsp^2$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Бипирамидальная	$sp^3d$	$\text{PF}_5$
Октаэдрическая	$sp^3d^2$	$\text{SF}_6$ , $\text{PF}_6^-$
Октаэдрическая	$d^2sp^3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

### Концепция отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП).

В 1940 г. английскими учеными Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом был предложен простой способ определения направления химических связей вокруг какого-либо атома. В 1957 г. этот способ, оказавшийся весьма полезным для объяснения и предсказания геометрической конфигурации молекул, был усовершенствован и развит в работах Р. Гиллеспи и Р. Найхольма и получил название концепции *отталкивания валентных электронных пар (ОВЭП)*. Суть ее сводится к утверждению, что расположение химических связей вокруг атома зависит от числа окружающих атом валентных электронных пар: **связывающие и неподеленные электронные пары атома располагаются в пространстве как можно дальше друг от друга, чтобы их отталкивание было минимальным.** В основе ОВЭП используется то обстоятельство, что, в соответствии с принципом Паули, электроны с одинаковым спиновым моментом стремятся избегать друг друга и, следовательно, будут занимать разные области пространства.

Для предсказания конфигурации молекул, с точки зрения Гиллеспи и Найхольма, можно принять, что наибольшее расталкивание имеет место между электронами неподеленных пар. В меньшей степени расталкиваются неподеленные электронные пары и связывающие электронные пары. Самое слабое расталкивание происходит между связывающими электронными парами. В пользу этого авторы приводят следующие соображения: на неподеленную электронную пару влияет только положительно заряженное, но экранированное внутренними электронами ядро — остов — одного атома. Поэтому можно ожидать, что ее облако несколько больше, чем у связывающей пары, находящейся на той же валентной оболочке, но в поле двух положительно заряженных атомных остовов.

Рассмотрение приложения концепции Гиллеспи и Найхольма начнем с соединений *s*- и *p*-элементов. Так, атом бериллия имеет два валентных электрона. В соединениях бериллия типа  $\text{BeX}_2$  в валентном электронном слое центрального атома имеются только две электронные пары, осуществляющие связь. Эти электронные пары располагаются в пространстве так, чтобы быть максимально удаленными друг от друга, т. е. под углом  $180^\circ$ .

Бор имеет три валентных электрона. В соединениях типа  $\text{BX}_3$  в валентном электронном слое центрального атома находятся три электронные пары, осуществляющие связь. Они располагаются в пространстве на максимальном расстоянии друг от друга. В соответствии с рисунком 3.10 это обеспечивает треугольную конфигурацию указанных соединений.

Олово (II), например в  $\text{SnCl}_2$ , в валентном слое имеет также три электронные пары, окружающие центральный атом. Однако химические связи осуществляют только две электронные пары, а третья является неподеленной. Поэтому вследствие большего расталкивания неподеленной электронной пары с электронами связей по сравнению с расталкиванием электронов на связях угол между связями несколько меньше  $120^\circ$  (рисунок 3.10).

Расположение четырех электронных пар при условии их максимального удаления приводит к тетраэдру. Тетраэдрическая направленность связывающих и неподеленных электронных пар характерна для центральных атомов в молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 3.10).

В молекуле  $\text{CH}_4$  — четыре связывающих электронные пары. Их расталкивающее действие одинаково, поэтому молекула  $\text{CH}_4$  имеет строение правильного тетраэдра (углы между связями равны  $109,5^\circ$ ).

В молекуле  $\text{NH}_3$  в валентном электронном слое — три связывающие электронные пары и одна неподеленная. Неподеленная электронная пара расталкивает орбитали сильнее, чем связывающая пара, поэтому угол между связями  $\text{H-N-H}$  в молекуле аммиака несколько меньше тетраэдрического. Он составляет  $106,7^\circ$ . В молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  в валентном электронном слое — две связывающие и две неподеленные электронные пары. Вследствие большего расталкивающего действия неподеленных электронных пар угол между связями  $\text{H-O-H}$  становится еще меньше. Он равен  $104,5^\circ$ .

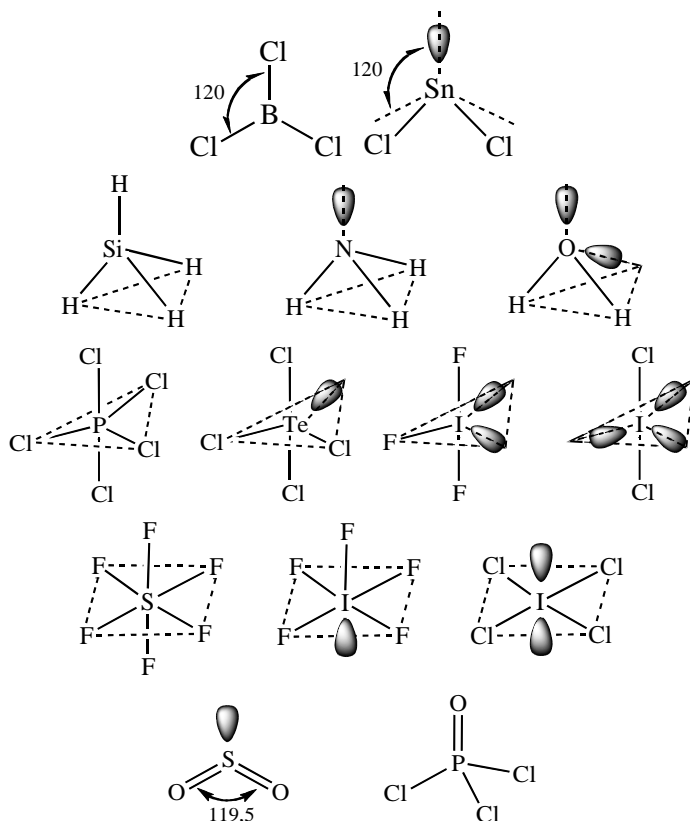


Рис. 3.10

*Схема расположения электронных пар в молекулах с различными типами гибридизации*

Если центральный атом окружен пятью электронными парами, как связывающими, так и неподеленными, то их минимальное взаимодействие возможно в конфигурации тригональной бипирамиды; если шестью — то в октаэдрической конфигурации. Конфигурации некоторых молекул имеют строение тригональной бипирамиды; если шестью — то октаэдрической конфигурации.

Конфигурации некоторых молекул имеют строение тригональной бипирамиды или производного от него (рисунок 3.10). Вершины тригональной бипирамиды неэквивалентны. На основе модели жестких шаров Гиллеспи показал, что экваториальные положения в ней отличаются большим простором, чем аксиальные. Поэтому более объемные неподеленные электронные пары будут занимать экваториальную плоскость. Молекула  $\text{PCl}_5$  в газовой фазе имеет строение правильной тригональной бипирамиды. Ее остов сохраняется и для молекул с меньшим числом лигандов, центральный атом которых имеет соответствующее число электронных пар. Так, например, в молекуле  $\text{TeCl}_4$  лиганды находятся в четырех вершинах тригональной пирамиды, а к пятой направлена неподеленная электронная пара. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в этой молекуле угол между двумя экваториальными связями  $\text{Cl}-\text{Te}-\text{Cl}$

близок  $120^\circ$  и около  $90^\circ$  по отношению к связям, направленным к аксиальным положениям. В молекуле  $\text{ClF}_3$  в трех вершинах тригональной бипирамиды находятся лиганды, а к остальным двум направлены неподеленные электронные пары. В результате этого молекула имеет *T*-конфигурацию. Вследствие сильно-го расталкивающего действия неподеленных электронных пар углы между связями  $\text{F}-\text{Cl}-\text{F}$  несколько меньше прямого. Они равны  $87,5^\circ$ . Ион  $\text{ICl}_2^-$  имеет линейную конфигурацию. Лиганды занимают вершины тригональной бипирамиды, находясь на максимальном расстоянии друг от друга. Неподеленные электронные пары располагаются в экваториальном положении.

Конфигурации некоторых молекул характеризуются октаэдрической направленностью электронных пар (рисунок 3.10). Молекула  $\text{SF}_6$  и ион  $\text{PF}_6^-$  имеют октаэдрическое строение. Строение молекулы  $\text{IF}_5$ , а также иона  $\text{ICl}_4^-$  является производным от октаэдра. Первая из них имеет конфигурацию тетрагональной пирамиды, а  $\text{ICl}_4^-$  — плоского квадрата.

При рассмотрении молекул с кратными связями считается, что  $\pi$ -связи не влияют существенным образом на расположение  $\sigma$ -связей вокруг центрального атома. В таком случае геометрическая конфигурация молекулы  $\text{CO}_2$  определяется расталкиванием двух электронных пар, образующих две  $\sigma$ -связи углерод–кислород, то есть она — линейная. В то же время атом серы в молекуле  $\text{SO}_2$  имеет четыре валентных электрона, не образующих  $\pi$ -связи, то есть он окружен двумя электронными парами связей сера–кислород и одной неподеленной электронной парой. Расположение связей вокруг этого атома определяется расталкиванием трех электронных пар, то есть молекула имеет угловое строение. Молекула  $\text{POCl}_3$  представляет собой искаженный тетраэдр, так как атом фосфора образует с кислородом и тремя атомами хлора четыре  $\sigma$ -связывающие электронные пары.

Геометрическая конфигурация молекул с *p*-элементом в качестве центрального атома в зависимости от числа и характера валентных электронных пар систематизирована в таблице 3.2.

Таблица 3.2

**Конфигурация молекул в зависимости от числа и характера валентных электронных пар**

Число электронных пар в валентном слое	Число связывающих пар	Число неподеленных пар	Конфигурация молекулы	Примеры
2	2	0	Линейная	$\text{BeCl}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{COS}$
3	3	0	Треугольник	$\text{BCl}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_3$ , $\text{COCl}_2$
	2	1	Угловая	$\text{SnCl}_2$ , $\text{SO}_2$ , $\text{NO}_2^-$

Число электронных пар в валентном слое	Число связывающих пар	Число неподеленных пар	Конфигурация молекулы	Примеры
4	4	0	Тетраэдр	$\text{CH}_4$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{POCl}_3$
	3	1	Тригональная пирамида	$\text{NH}_3$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{SOCl}_2$ , $\text{ClO}_3^-$
	2	2	Угловая	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cl}_2\text{O}$ , $\text{ClO}_2^-$
5	5	0	Тригональная бипирамида	$\text{PCl}_5$ , $\text{SOF}_4$
	4	1	Бисфеноид (качели)	$\text{SF}_4$ , $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
	3	2	T-образная	$\text{ClF}_3$
	2	3	Линейная	$\text{ICl}_2^-$
6	6	1	Октаэдр (тетрагональная бипирамида)	$\text{SF}_6$ , $\text{PF}_6^-$
	5	0	Тетрагональная пирамида	$\text{IF}_5$
	4	3	Квадрат	$\text{ICl}_4^-$

Концепция отталкивания электронных пар валентной оболочки применима и для рассмотрения геометрической конфигурации координационных соединений *d*-элементов. Электроны *d*-АО могут взаимодействовать с неподеленными электронными парами и электронами, участвующими в образовании связей. Если *d*-электронная оболочка сферически симметрична ( $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ), то, согласно Гиллеспи, она не оказывает влияния на расположение электронных пар на внешней оболочке. Тогда конфигурация соединений переходных металлов будет определяться так же, как и соединений непереходных металлов.

## 4. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. НОМЕНКЛАТУРА

### 4.1. Химические элементы и простые вещества

Все химические элементы по их свойствам, т. е. свойствам свободных атомов и свойствам образуемых элементами простых и сложных веществ, делят на *металлические* и *неметаллические*. **К неметаллам относят водород и элементы, расположенные в главных подгруппах Периодической таблицы на диагонали В–Si–As–Te–At и правее этой диагонали.** Таким образом, к неметаллам относят 22 элемента. Остальные элементы считаются металлами (включая все *d*- и *f*-элементы).

Не следует путать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Элемент — это не вещество, а определённый вид атомов, которые могут образовывать простое вещество, состоящее из атомов одного вида, или сложное вещество, состоящее из атомов разных элементов. Например, элемент натрий входит в состав простого вещества натрий Na. Это вещество может находиться в твердом состоянии в виде металла, в котором атомы расположены в узлах кристаллической решётки; в жидком натрии сохраняется ближний порядок атомов, отвечающий твёрдому состоянию. Кроме того, элемент натрий в виде ионов  $\text{Na}^+$  входит как составная часть во многие сложные вещества, включающие атомы других элементов; так, сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  состоит из атомов натрия Na, серы S и кислорода O.

У каждого элемента есть свой символ из одной или двух букв, соответствующих их латинскому названию. Например, «водород» — H (*Hydrogenium*), «натрий» — Na (*Natrium*), «железо» — Fe (*Ferrum*), «фосфор» — P (*Phosphorus*), «мышьяк» — As (*Arsenicum*). Следует отметить, что русские названия элементов не всегда совпадают с латинскими. Например, N — азот и *Nitrogenium*, O — кислород и *Oxygenium*, Cu — медь и *Cuprum*, Ag — серебро и *Argentum*, Au — золото и *Aurum*, Sb — сурьма и *Stibium*, Sn — олово и *Stannum*, Pb — свинец и *Plumbum*.

Формами существования химических элементов в свободном виде являются простые вещества, которые, как и элементы, подразделяют на металлы и неметаллы. Характерные особенности металлов: высокие электрическая проводимость, пластичность и теплопроводность, обусловленные наличием свободных, не связанных с определёнными атомами электронов; способность образовывать положительно заряженные ионы при химических взаимодействиях.

При составлении названий простых веществ обычно применяют русские названия элементов: фтор —  $\text{F}_2$ ; хлор —  $\text{Cl}_2$ ; аргон — Ar; кислород —  $\text{O}_2$ ; азот —  $\text{N}_2$ ; водород —  $\text{H}_2$ .

Как видно из примеров, формула простого вещества изображается символом соответствующего элемента с указанием в подстрочном индексе числа его атомов в молекуле. В виде удвоенного символа элемента пишут следующие простые вещества:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Hal}_2$  (все галогены). Поскольку металлы и

некоторые неметаллы имеют кристаллические решетки, объединяющие бесконечно большое число атомов, то в формулах их простых веществ указывается только символ элемента: натрий — Na; железо — Fe; золото — Au; уран — U; бор — B; кремний — Si.

Многие химические элементы существуют в виде нескольких простых веществ, которые могут отличаться числом атомов в молекулах, типом кристаллической решётки или другими свойствами. Это явление называется *аллотропией*. Аллотропные модификации могут отражаться не только в обозначениях веществ, но и в их специальных названиях: графит — C<sub>гр</sub>; алмаз — C<sub>ал</sub>; озон — O<sub>3</sub>; белый фосфор — P<sub>4</sub>; сера ромбическая — S<sub>8</sub>.

В ряде случаев, когда важно точно и однозначно указать вещество, используют систематические названия. Например, словом «кислород» обозначают и название химического элемента (O), и простого вещества — молекулярного кислорода (O<sub>2</sub>). Чтобы избежать путаницы, рекомендуется использовать систематические названия веществ. Систематическое название вещества складывается из названия элемента и числовой приставки, указывающей число атомов элемента в молекуле и представленной в таблице 4.1: O<sub>2</sub> — диоксиген; O<sub>3</sub> — триоксиген; N<sub>2</sub> — диазот; P<sub>4</sub> — тетрафосфор; S<sub>8</sub> — октасера.

Таблица 4.1

Числовые приставки

Число атомов	Приставка	Число атомов	Приставка
1	моно-	7	гепта-
2	ди-	8	окта-
3	три-	9	нона-
4	тетра-	10	дека-
5	пента-	11	ундека-
6	гекса-	12	додека-

## 4.2. Химические формулы сложных веществ

**Сложное вещество** — это вещество, состоящее из атомов различных химических элементов. Как и простые вещества, сложные вещества могут существовать как в виде молекул определенного состава, так и кристаллических структур, образованных атомами и ионами. Для каждого сложного вещества существует своя *химическая формула*, представляющая собой набор символов элементов, численных индексов и других символов. Различают эмпирические, графические и структурные формулы. Эмпирическая формула отражает качественный и количественный состав вещества, в графической формуле с помощью валентных штрихов указывается также последовательность соединения атомов и число химических связей между атомами. В структурных формулах показывается расположение атомов в пространстве.



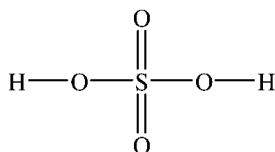
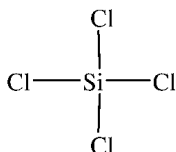
**Примеры.**

Химические формулы хлорида кремния (IV) и серной кислоты.

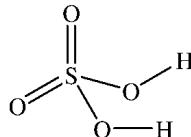
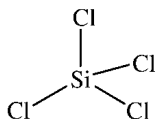
Эмпирические формулы:



Графические формулы:



Структурные формулы:



**Степень окисления элемента.** Составление эмпирических формул и образование названий сложных веществ основано на знании и правильном использовании понятия *степень окисления* элемента.

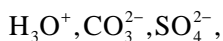
**Степень окисления элемента — это формальный электрический заряд атома в соединении, вычисленный при допущении, что сложное вещество состоит из простых положительных и отрицательных ионов.**

Знак формального заряда атома в сложном соединении определяется относительной электроотрицательностью элемента. В простом веществе в виду одинаковой электроотрицательности всех атомов степень окисления элемента принимается равной 0. В двухэлементных (бинарных) соединениях наиболее электроотрицательному элементу приписывают знак «-», а менее электроотрицательному — знак «+». При составлении эмпирических формул двухэлементных веществ на первое место ставят менее электроотрицательный элемент, а на второе — более электроотрицательный.

**Примеры:**  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{H}^-$ ,  $\text{B}^{+3}\text{N}^{-3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$ ,  $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$ .

Исключениями из правил являются формулы соединений водорода с азотом, фосфором, углеродом и бором, например  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$  и др.

Указанный порядок записи элементов сохраняется и в формулах многоэлементных катионов и анионов:



исключения —  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ .

Элементы могут иметь несколько различных степеней окисления. Сера, например, в соединениях бывает в степенях окисления

**+6** — в  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

**+4** — в  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ;

**0** — в простом веществе;

**-1** — в  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ;

**-2** — в  $\text{H}_2\text{S}$ .

Из большого числа степеней окисления можно выделить некоторые наиболее устойчивые и наиболее часто встречающиеся. Такие степени окисления элементов являются важнейшей его характеристикой, и поэтому их необходимо помнить.

Для элементов главных подгрупп Периодической таблицы Д. И. Менделеева наиболее устойчивые и часто встречающиеся степени окисления можно определить по положению элемента в таблице.

- *Элементы I, II и III групп главных подгрупп* имеют только положительные степени окисления, равные номеру группы, например:

$\text{K} — (+1), \text{Ca} — (+2), \text{Al} — (+3).$

- *Элементы IV, V и VI групп главных подгрупп* имеют несколько степеней окисления:

- *высшую степень окисления* ( $\text{BCO}$ ), равную номеру группы: ( $\text{BCO} = +\text{№}_{\text{группы}}$ ),
- *промежуточную степень окисления*, на две единицы меньшую высшей степени окисления: ( $\text{№}_{\text{группы}} - 2$ ),
- *и низшую отрицательную*, равную разности между номером группы и числом 8: ( $\text{№}_{\text{группы}} - 8$ ).

- *Элементы VII группы главной подгруппы* имеют все нечётные степени окисления от +7 до -1. Например, для хлора — (+7), (+5), (+3), (+1) и (-1).

### Примеры.

В соответствии с вышеизложенным

- элемент IV группы Si имеет степени окисления (+4), (+2) и (-4);
- элемент V группы As — (+5), (+3) и (-3);
- элемент VI группы Se — (+6), (+4) и (-2).

Исключениями из правил являются водород, фтор, кислород, азот, фосфор и таллий, имеющие следующие степени окисления:

**H** — обычно (+1), но в соединениях с металлами (-1),

**F** — только (-1),

**O** — обычно (-2), в пероксидах (-1) и в соединении с F — (+2 и +1),

**N** — наряду с (+5), (+3) и (-3) имеет (+4), (+2), (+1), (-1), (-2),

**P** — наряду с (+5), (+3) и (-3), имеет (+1),

**Tl** — наряду с (+3) имеет устойчивую степень окисления (+1).

Для важнейших элементов побочных подгрупп (переходных металлов) отметим наиболее характерные степени окисления жирным шрифтом:

I группа:

**Cu** — (+1), (+2)

**Ag** — (+1), (+2)

**Au** — (+1), (+3)

II группа:

**Zn** — (+2)

**Cd** — (+2)

**Hg** — (+2), (+1)

Степень окисления ртути (+1) встречается в соединениях, содержащих всегда два атома ртути, соединённых связью металл—металл, например  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (или  $\text{Cl-Hg-Hg-Cl}$ ). Соединения со связью металл—металл относятся к классу *кластеры*.

VI группа	Cr — (+6), (+3), (+2)
VII группа	Mn — (+7), (+6), (+4), (+2)
VIII группа	Co, Ni — (+2), (+3)
	Fe — (+2), (+3) и (+6)

Степень окисления элемента в соединении следует отличать от его валентности, с которой первая может не совпадать. Согласно теории валентных связей количественно валентность характеризуется числом ковалентных связей, которые атом образует с другими атомами в соединении, т. е. она выражается отличным от нуля целым числом без знака. Так, например, степени окисления углерода в соединениях  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  составляют, соответственно,  $-4$ ,  $-2$ ,  $+2$ ,  $+4$ . Валентность же углерода, т. е. число образуемых им ковалентных связей, во всех этих соединениях равна 4.

Существуют правила определения степеней окисления элементов в конкретных соединениях.

I. Степени окисления элементов в простых веществах равны нулю.

II. Степень окисления элемента в простом ионе равна заряду иона.

Например, в ионе  $\text{Fe}^{3+}$  степень окисления железа (+3), а в ионе  $\text{S}^{2-}$  степень окисления серы равна ( $-2$ ).

III. Сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав сложного вещества, равна нулю.

Например, в  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  сумма всех степеней окисления равна

$$(+1) \times 2 + (+6) \times 2 + (-2) \times 7 = 2 + 12 - 14 = 0$$

IV. Сумма степеней окисления всех атомов в сложном ионе равна заряду иона.

Например, в  $\text{SO}_4^{2-}$  сумма степеней окисления атома серы и четырёх атомов кислорода равна

$$(+6) \times 1 + (-2) \times 4 = -2$$

и совпадает с зарядом иона.

V. Некоторые элементы в большинстве своих соединений проявляют одну и ту же степень окисления.

Такие элементы используются в качестве эталонных при определении степеней окисления других элементов.

К эталонным можно отнести следующие элементы:

**H** — (+1), за исключением гидридов металлов

**O** — ( $-2$ ), за исключением пероксидов и фторидов

**F** — ( $-1$ )

**Li, Na, K, Rb, Cs** — (+1)

**Be, Mg, Ca, Sr, Ba** — (+2)

**Al** — (+3)

**Cl, Br, I** — (−1), если галоген не связан с кислородом или более электроотрицательным галогеном.

**Пример.** Какова степень окисления титана в  $\text{TiF}_4$ ?

У фтора степень окисления всегда равна (−1), поэтому

$$(\text{степень окисления Ti}) + (-1) \times 4 = 0,$$

следовательно, степень окисления титана равна (+4).

**Пример.** Какова степень окисления фосфора в  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ?

У натрия единственная степень окисления (+1), а у кислорода наиболее вероятная степень окисления (−2), поэтому

$$(+1) \times 4 + (\text{степень окисления P}) \times 2 + (-2) \times 7 = 0,$$

следовательно, степень окисления фосфора =  $(14 - 4)/2 = +5$ , что соответствует его высшей степени окисления.

**Пример.** Какова степень окисления олова в  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ?

Заряд OH-группы равен  $((-2) + (+1)) = -1$ , поэтому

$$(\text{степень окисления Sn}) + (-1) \times 6 = -2,$$

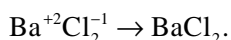
следовательно, степень окисления олова равна (+4).

### 4.3. Бинарные соединения

*Бинарные* соединения состоят из двух видов атомов. Их эмпирические формулы записываются следующим образом. Вначале определяются степени окисления элементов (из названия вещества или по приведённым выше правилам). На второе место в формуле ставится более электроотрицательный элемент (исключениями являются соединения водорода с азотом, фосфором, углеродом и бором). Число атомов каждого элемента определяют из условия электронейтральности молекулы, и эти числа записывают в виде нижних индексов у символов элементов.

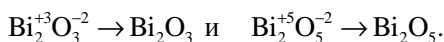
**Пример.** Какова эмпирическая формула соединения бария с хлором?

Согласно величинам относительной электроотрицательности хлор более электроотрицательный элемент и в соединении будет иметь заряд «−», а барий — заряд «+». Поскольку у бария единственная степень окисления (+2), а у хлора отрицательная степень окисления только (−1), то условие электронейтральности будет выполняться при соотношении атомов 1:2:



**Пример.** Какова эмпирическая формула соединения висмута с кислородом, если степень окисления кислорода (−2)?

Поскольку у кислорода отрицательная степень окисления, то у висмута она должна быть положительной. У висмута, как элемента главной подгруппы V группы, две положительные степени окисления — (+3) и (+5), следовательно, можно написать две формулы соединений:



Название бинарного соединения состоит из двух слов — названия электроотрицательного элемента в именительном падеже и названия электроположительного элемента в родительном падеже. Название электроотрицательной части составляется из корня от латинского названия элемента и суффикса «ид», а название элемента электроположительной части — русское. Корни латинских названий некоторых элементов представлены в таблице 4.2.

Примеры наименования некоторых бинарных соединений:

BaO — оксид бария      BN — нитрид бора  
LiH — гидрид лития      SiC — карбид кремния  
CaCl<sub>2</sub> — хлорид кальция      GaAs — арсенид галлия

Таблица 4.2

Корни латинских названий элементов

H	гидр	B	бор	C	карб или карбон
N	нитр	O	окс	Si	силици или силик
F	фтор	As	арсен	S	сульф или тио
Cl	хлор	Sb	стиб или антимон	Sn	стан
Mg	магн	Mn	манган	Pb	плюмб
Cu	купр	Ag	аргент	Au	аур
Fe	ферр	Hg	меркур*	Ru	рутен

\* Названия комплексных анионов ртути образуются не от латинского названия «гидраргирум», а от английского — «меркури».

Если электроположительный элемент имеет несколько степеней окисления, то в названии она обозначается прямо или косвенно. В этом случае допускаются два варианта названий. В первом варианте приводится обозначение степени окисления римскими цифрами без указания знака заряда:

FeCl<sub>2</sub> — хлорид железа (II)      FeCl<sub>3</sub> — хлорид железа (III)  
SnO<sub>2</sub> — оксид олова (IV)      SnO — оксид олова (II)

Так, степени окисления обозначают чаще всего для переходных металлов (*d*-элементов).

Во втором варианте используются числовые приставки:

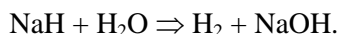
FeCl<sub>2</sub> — *дихлорид* железа      FeCl<sub>3</sub> — *трихлорид* железа  
SnO<sub>2</sub> — *диоксид* олова      SnO — *монооксид* олова

Некоторые смешанные и многоядерные оксиды однозначно можно называть только по второму варианту:

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — тетраоксид трижелеза (смешанный оксид Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup>),  
P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> — декаоксид тетрафосфора.

**Бинарные соединения водорода.** Соединения элементов с водородом весьма разнообразны по своим физическим и химическим свойствам.

Водородистые соединения щелочных и щелочно-земельных металлов — NaH, KH, CaH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub> — солеподобные вещества, в которых степень окисления водорода составляет (–1). При действии воды эти вещества разлагаются с выделением водорода:



*Систематические названия* солеподобных гидридов образуются по общим правилам, например:

NaN — гидрид натрия, CaH<sub>2</sub> — гидрид кальция.

Соединения с водородом элементов главных подгрупп IV–VII групп Периодической системы представляют собой легко летучие жидкости и газы. Степень окисления водорода в них (+1). Соединения, в которых элемент имеет электроотрицательность, близкую электроотрицательности водорода (CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> и др.), практически малорастворимы в воде, и их водные растворы не обладают ни кислотными, ни основными свойствами. Соединения, в которых электроотрицательность элементов больше электроотрицательности водорода (HF, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te, NH<sub>3</sub>), хорошо растворяются в воде. Для всех соединений водорода (+1) используются *традиционные названия*:

CH<sub>4</sub> — метан, SiH<sub>4</sub> — силан, GeH<sub>4</sub> — герман

NH<sub>3</sub> — аммиак, PH<sub>3</sub> — фосфин, AsH<sub>3</sub> — арсин, SbH<sub>3</sub> — стибин

H<sub>2</sub>O — вода, H<sub>2</sub>S — сероводород, H<sub>2</sub>Se — селеноводород

HF — фтороводород, HCl — хлороводород, HBr — бромоводород, HI — иодоводород.

Водные растворы HF, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te являются кислотами, поэтому их называют, добавляя слово «кислота» к традиционному названию вещества, например:

HF — фтороводородная кислота,

HCl — хлороводородная кислота,

H<sub>2</sub>Se — селеноводородная кислота.

Следует отметить, что для растворов HF и HCl в основном используют исторические названия — «плавиковая кислота» и «соляная кислота» соответственно.

**Оксидами** называют бинарные соединения кислорода, в которых кислород проявляет степень окисления (–2).

Написание эмпирических формул и название оксидов выполняется по правилам номенклатуры бинарных соединений, например:

CO — монооксид углерода или оксид углерода (II),

Ag<sub>2</sub>O — оксид серебра (I),

SO<sub>2</sub> — диоксид серы или оксид серы (IV),

CaO — оксид кальция,

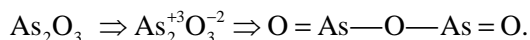
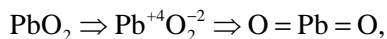
RuO<sub>4</sub> — тетраоксид рутения или оксид рутения (VIII),

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — оксид бора.

Рассмотрим изображение графических формул. В графических формулах отражается не только качественный и количественный состав соединения, но и порядок соединения атомов в соединении, а также число химических связей между атомами. Для определения числа химических связей необходимо знать валентность элемента.

**Под валентностью элемента понимают число электронных пар, которые соединяют атом элемента с другими атомами.** В графических формулах связывающую электронную пару обозначают валентным штрихом «—». Валентность элемента в соединении в большинстве случаев совпадает с численным значением степени окисления элемента. Поэтому степень окисления элемента помогает при изображении графических формул. Так как в оксидах кислород имеет степень окисления (–2), то его валентность равна 2, при этом атом кислорода с другими атомами может образовывать двойные и одинарные связи. В последнем случае атом кислорода выполняет роль мостика между атомами другого элемента (Э–О–Э).

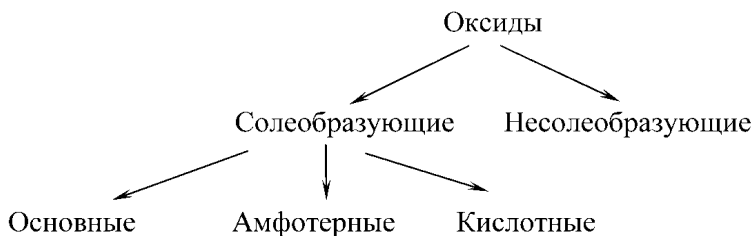
Примеры графических формул оксида свинца (IV) и оксида мышьяка (III):



Следует помнить, что в оксидах атомы кислорода не бывают связаны друг с другом, а атомы второго элемента, как правило, связаны через кислородный мостик.

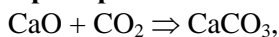
По своим химическим свойствам оксиды подразделяются на две группы — *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Несолеобразующих оксидов немного — это CO, SiO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O и NO. Эти оксиды не образуют солей в нормальных условиях ни с кислотами, ни со щелочами. Подавляющее большинство оксидов относятся к группе солеобразующих. Солеобразующие оксиды по характеру реакций солеобразования подразделяют на *основные*, *кислотные* и *амфотерные оксиды*.

#### Схема химической классификации оксидов



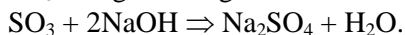
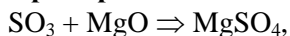
*Основными называются оксиды, способные вступать в реакции солеобразования с кислотами, а также некоторыми кислотными оксидами.*

**Пример.** Основной характер оксида кальция проявляется в реакциях



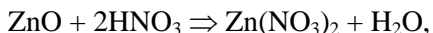
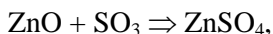
*Кислотными называются оксиды, способные вступать в реакции солеобразования со щелочами, а также некоторыми основными оксидами.*

**Пример.** Кислотный характер оксида серы (VI) проявляется в реакциях

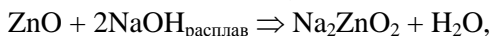
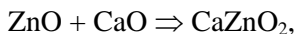


*Амфотерные оксиды* проявляют свойства и основных, и кислотных оксидов, т. е. вступают в реакции солеобразования с кислотами и щелочами, а также с некоторыми кислотными и основными оксидами.

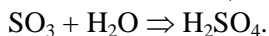
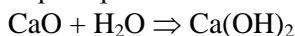
**Пример.** Амфотерный оксид цинка взаимодействует с кислотными оксидами и кислотами:



а также с основными оксидами и со щелочами:



Некоторые основные и кислотные оксиды могут взаимодействовать с водой, например:



Характер оксидов большинства элементов можно определить, руководствуясь следующими правилами.

I. Элементы-неметаллы образуют только кислотные или несолеобразующие оксиды.

II. Элементы-металлы в высоких степенях окисления (+8, +7, +6, +5) образуют только кислотные оксиды.

III. Металлы в степени окисления (+1) образуют только основные оксиды.

IV. Оксиды металлов в степенях окисления (+2) и (+3) могут быть основными и амфотерными, а в степени окисления (+4) — амфотерными и кислотными.

V. С уменьшением степени окисления металла от высшей к низшей характер его оксидов изменяется от кислотного к основному.

**Пример.** Марганец в соединениях с кислородом проявляет степени окисления от +2 до +7. Очевидно, что оксид марганца (VII) — кислотный, у оксида марганца (II) преобладает основной характер, оксид марганца (IV) — амфотерный.

Степень окисления	Формула оксида	Характер оксида
+7	$\text{Mn}_2\text{O}_7$	кислотный
+4	$\text{MnO}_2$	амфотерный
+2	$\text{MnO}$	основной

Применение указанных правил для определения характера оксидов  $\text{MO}_2$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  и  $\text{MO}$  существенно облегчается, если известны амфотерные оксиды элемента. Для запоминания амфотерных оксидов полезна следующая информация.

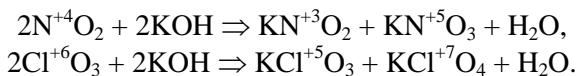


Элементы главных подгрупп, расположенные на ломаной линии **Be–Al–Ge–Sn–Pb**, имеют оксиды только амфотерного характера. Элементы, расположенные рядом с этой линией, — **Ga, In** и **As, Sb** — имеют амфотерные оксиды — **Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и **As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. У оксида As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ярко выражены кислотные свойства и очень слабоосновные свойства.

Для элементов побочных подгрупп необходимо запомнить следующие амфотерные оксиды:



У некоторых элементов существуют *смешанные оксиды*, в которых атомы элемента находятся в двух степенях окисления, например Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sup>+2,+3</sup>), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2PbO·PbO<sub>2</sub>, Pb<sup>+2,+4</sup>), Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PbO·PbO<sub>2</sub>, Pb<sup>+2,+4</sup>) и др. Среди кислотных оксидов следует отметить *смешанные ангидриды*. В последних элемент имеет неустойчивую степень окисления, поэтому реакции солеобразования сопровождаются окислительно-восстановительными превращениями с образованием двух солей, в которых элемент приобретает ближайшие устойчивые степени окисления, например:

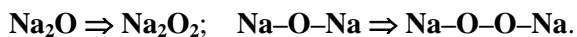


В таблице 4.3 представлены амфотерные и кислотные оксиды, названия их гидратных форм и кислотных остатков соответствующих солей.

**Пероксиды** — соединения, содержащие кислород в степени окисления (–1). В этой степени окисления два атома кислорода образуют пероксо-группу [–O–O–], где кислород двухвалентен. Формулу пероксида можно записать исходя из формулы оксида, произведя замену кислорода O<sup>–2</sup> на пероксо-группу O<sub>2</sub><sup>–2</sup>.

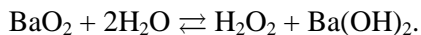
**Пример.** Написать эмпирическую и графическую формулу пероксида натрия.

В формуле оксида натрия вместо атома кислорода подставляем пероксо-группу



Называют пероксиды по правилам номенклатуры бинарных соединений: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> — пероксид натрия, BaO<sub>2</sub> — пероксид бария.

Пероксиды щелочных и щелочно-земельных металлов представляют собой твёрдые кристаллические вещества, реагирующие с водой с образованием пероксида водорода:

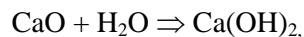


Существуют более сложные соединения кислорода с элементами, где он проявляет нецелочисленные значения степени окисления — надпероксиды и озониды, например KO<sub>2</sub> и KO<sub>3</sub> соответственно. В надпероксидах, содержащих фрагмент O<sub>2</sub><sup>–</sup>, степень окисления кислорода формально составляет –1/2.

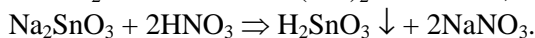
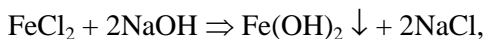
В озонидах формальная степень окисления кислорода  $-1/3$ . Такие соединения известны для щелочных, щелочноземельных металлов, солей тетраалкиламмония и некоторых переходных металлов (например, кобальта).

#### 4.4. Гидроксиды

**Гидроксиды** — это вещества, которые можно рассматривать как продукты соединения оксидов с водой. Многие гидроксиды так и получают, например:



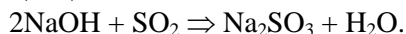
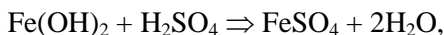
Однако большинство оксидов с водой не реагируют. Их гидроксиды получают косвенным путём, например в реакциях обмена:



Состав гидроксидов можно записать общей формулой —  $m\text{Э}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $m$  и  $n$  — целые и дробные числа, кратные  $1/2$ .

Являясь производными оксидов, гидроксиды также подразделяются по характеру реакций солеобразования на три группы: *основания*, *кислоты* и *амфотерные гидроксиды*. Важно отметить, что характер гидроксида и соответствующего ему оксида совпадают.

Гидроксиды, вступающие в реакции солеобразования с кислотами и кислотными оксидами, называются *основаниями*:



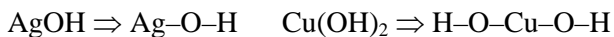
Эмпирические формулы оснований получают добавлением справа от символа металла OH-групп в количестве, равном степени окисления металла.

##### Примеры.



При изображении графических формул оснований следует учитывать, что OH-группы соединяются с атомом металла через кислород.

##### Примеры.



**Номенклатура оснований** проста и подобна номенклатуре бинарных соединений с той разницей, что электроотрицательной частицей является не атом, а сложный ион  $\text{OH}^-$ , который в этом случае имеет название *гидроксид*.

##### Примеры.

KOH — гидроксид калия

$\text{Cu(OH)}_2$  — гидроксид меди (II)

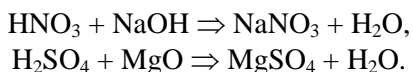
$\text{Mg(OH)}_2$  — гидроксид магния

CuOH — гидроксид меди (I)

$\text{Bi(OH)}_3$  — гидроксид висмута (III)

$\text{La(OH)}_3$  — гидроксид лантана

Гидроксиды, вступающие в реакции солеобразования с основаниями и основными оксидами, относят к *кислотам*. Эту группу гидроксидов правильнее называть *оксокислотами*:



**Написание эмпирических формул оксокислот** вызывает определённые сложности. Причина в том, что многие из них имеют несколько гидратных форм, отличающихся соотношением *n* и *m* ( $m\text{Э}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), т. е. формальным содержанием воды. Различают мономерные формы — *мета*- и *орто*-, димерные и полимерные формы кислот.

Метаформа кислоты содержит минимальное число OH-групп — одну или две. Формулу метаформы кислоты можно получить по алгоритму:

**формула оксида + формула воды.**

### Примеры.

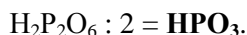
Формулу метаформы кислоты кремния (+4) получаем, сложив формулу оксида с формулой воды:



Метаформу кислоты фосфора (V) получаем следующим образом:



В получившейся формуле численные индексы нужно сократить в два раза:



Ортоформа кислоты содержит OH-групп больше, чем метаформа. Её формулу можно вывести по алгоритму:

**формула метаформы кислоты + формула воды.**

### Примеры.

а) Формулу ортоформы кислоты кремния (+4) получаем, сложив формулы метаформы кислоты и воды:



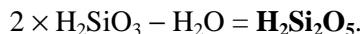
б) Аналогично выводим формулу ортоформы кислоты фосфора (+5):



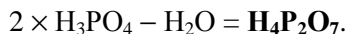
В димерной форме кислоты (диформа) содержится два атома кислотообразующего элемента. Обычно димерные кислоты получаются в реакциях поликонденсации мономеров с отщеплением воды. Эту реакцию можно использовать в качестве алгоритма вывода формул дикислот. Для этого из удвоенной формулы мономера, содержащего 2 или 3 атома водорода, вычитают формулу воды.

### Примеры.

а) Формулу димерной кислоты кремния (+4) выводим исходя из метаформы, удваивая формулу кислоты и отнимая формулу воды:



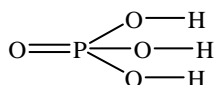
б) Формулу димерной кислоты фосфора (+5) нужно выводить из ортоформы кислоты, так как её метаформа ( $\text{HPO}_3$ ) содержит только один атом водорода:



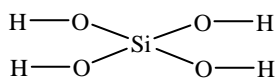
Изображение графических формул кислот следует начинать с атома кислотообразующего элемента, вокруг которого располагают атомы кислорода. Затем атомы кислорода соединяют с атомом элемента одинарными связями. Если валентность центрального атома больше числа атомов кислорода, то часть атомов кислорода соединяют с центральным атомом двойными связями. К другим атомам кислорода присоединяют одинарными связями атомы водорода.

### Примеры.

а) Ортофосфорная кислота



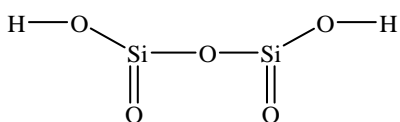
б) Ортокремневая кислота



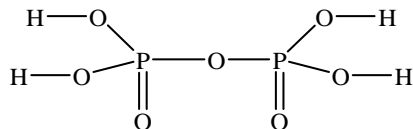
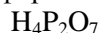
В графических формулах дикислот два атома кислотообразующего элемента соединяют кислородным мостиком, а оставшиеся атомы кислорода распределяют поровну между атомами кислотообразующего элемента. Далее поступают так же, как и в случае мономеров.

### Примеры.

Дикремневая кислота



Дифосфорная кислота



**Номенклатура оксокислот.** К кислотам применяется традиционная номенклатура, правила которой максимально адаптированы к русскому языку:

I. В названии кислоты используется русское название кислотообразующего элемента.

II. Названия кислот с максимальной степенью окисления кислотообразующего элемента имеют окончания «-ная», «-овая» или «-евая».

### Примеры.

$\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$  — угольная кислота,

$\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$  — хромовая кислота,

$\text{H}_4\text{Si}^{+4}\text{O}_4$  — ортокремневая кислота.

III. Если кислотообразующий элемент имеет промежуточную степень окисления, то в название добавляется суффикс «-ист-».

### Примеры.

$\text{HN}^{+3}\text{O}_2$  — азотистая кислота,

$\text{HAs}^{+3}\text{O}_2$  — метамышьяковистая кислота.

IV. Если у кислотообразующего элемента несколько промежуточных степеней окисления, то для обозначения *нижней* степени окисления и степени окисления *ближайшей к высшей* в название кислоты добавляется суффикс «-оват-».

**Пример.**

В случае оксокислот хлора это правило выполняется в полном объёме:

$\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$  — хлорная кислота,

$\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$  — хлорноватая кислота,

$\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$  — хлористая кислота,

$\text{HCl}^{+1}\text{O}$  — хлорноватистая кислота.

V. Гидратные формы кислот указываются приставками «**мета**», «**орто**», «**ди**» и др.

**Примеры.**

$\text{HPO}_3$  — **мета**фосфорная кислота,

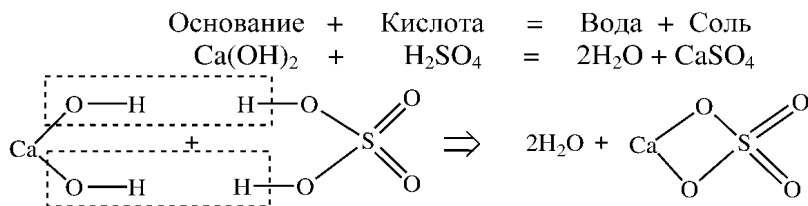
$\text{H}_3\text{PO}_4$  — **орто**фосфорная кислота,

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — **ди**фосфорная кислота,

$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  — **три**фосфорная кислота.

Следует отметить, что у ряда элементов — C, N, Cl, Br, I — не существует димерных форм кислот. У элементов C, N, S, Se, Cl, Br не существует ортоформ кислот, поэтому в названиях метаформ кислот приставка «мета» обычно опускается. Исключение составляет ортоиодная кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , которая существует наряду с метайодной  $\text{HIO}_4$ .

Кислотно-основные свойства гидроксидов определяются свойствами OH-группы. У сильных оснований легко отщепляется OH-группа с образованием иона металла и гидроксид-иона —  $\text{OH}^-$ . В кислородсодержащих сильных кислотах, напротив, от OH-группы легко отщепляется водород (ион протия  $\text{H}^+$  или гидратированный ион протия  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) с образованием иона кислотного остатка и иона водорода —  $\text{H}^+$ . Эти свойства гидроксидов определяют протекание реакций нейтрализации:

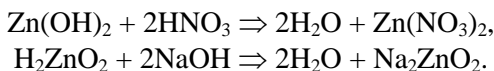


По числу замещаемых OH-групп основания делятся на *однокислотные*, *двухкислотные*, *трёхкислотные* и т. д. По числу замещаемых ионов водорода кислоты подразделяются на *одноосновные*, *двухосновные*, *трёхосновные* и т. д.

В ряде гидроксидов в равной степени могут отщепляться и ионы  $\text{H}^+$  и ионы  $\text{OH}^-$ , т. е. гидроксиды могут проявлять свойства кислот и оснований.

Гидроксиды, проявляющие свойства кислот и оснований, называются *амфотерными гидроксидами*.

Типичным амфотерным гидроксидом является гидроксид цинка:



Из приведённого примера видно, что эмпирические формулы амфотерных гидроксидов можно записывать как формулы оснований, так и кислот. Такой подход допускается и в названиях амфотерных гидроксидов.

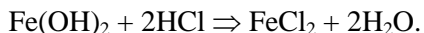
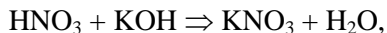
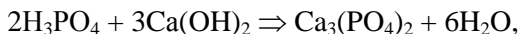
### Примеры.

$\text{Zn(OH)}_2$  — гидроксид цинка или  $\text{H}_2\text{ZnO}_2$  — цинковая кислота,

$\text{Sb(OH)}_3$  — гидроксид сурьмы (III) или  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  — ортосурьмянистая кислота.

## 4.5. Соли

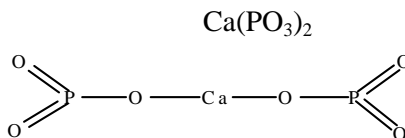
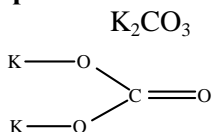
**Средние соли.** *Средними солями* называются продукты полного замещения  $\text{H}^+$ -ионов кислоты ионами металлов; они могут также рассматриваться и как продукты полного замещения  $\text{OH}^-$ -ионов основания анионами кислот.



Следовательно, средняя соль состоит из катионов и анионов —  $\text{K}_x\text{A}_y$ , и их формулы записываются подобно формулам бинарных соединений. При этом заряд катиона (иона металла) равен степени окисления металла, а заряд аниона (иона кислотного остатка) численно равен основности кислоты. Численные индексы  $x$  и  $y$  определяются из условия, что алгебраическая сумма зарядов катионов и анионов должна быть равна нулю.

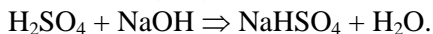
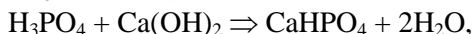
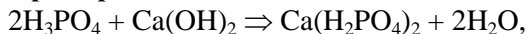
Графические формулы солей следует изображать, начиная с кислотного остатка, к которому через атомы кислорода присоединяют атомы металла с учётом его валентности.

### Примеры.



**Кислые соли** — это продукты неполного замещения  $\text{H}^+$ -ионов кислоты на ионы металла. Кислые соли могут образовывать двух- и более основных кислот.

### Примеры.



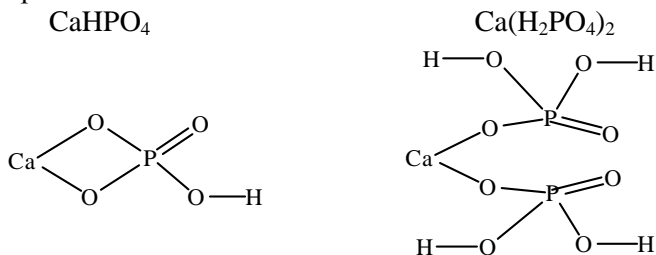
При написании эмпирических формул кислых солей необходимо учитывать, что в анионе соли каждый атом водорода уменьшает заряд кислотного остатка на одну единицу. Применительно к серной кислоте  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислые соли которой содержат ион  $\text{HSO}_4^-$ , формулы будут иметь следующий вид:

для однозарядных катионов —  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ;

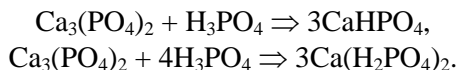
для двухзарядных катионов —  $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ ;

для трёхзарядных катионов —  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ .

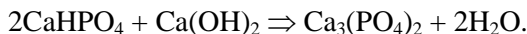
В графических формулах этих солей частично сохраняется структура кислоты, например:



Кислую соль можно получить не только реакцией кислоты с основанием, но и из средней соли:

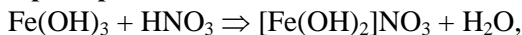


Чтобы перевести кислую соль в среднюю, нужно к кислой соли добавить основание:



**Основные соли** — продукты неполного замещения  $\text{OH}^-$ -ионов основания на ионы кислотного остатка. Основные соли образуются при нейтрализации из многокислотных оснований.

### Примеры.



При написании формул основных солей сложный катион рекомендуется заключать в квадратные скобки. Следует отметить, что каждая  $\text{OH}$ -группа уменьшает заряд сложного катиона на одну единицу в сравнении с зарядом иона металла. Применительно к гидроксиду магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  основные соли которого содержат ион  $\text{MgOH}^+$ , формулы их имеют следующий вид:

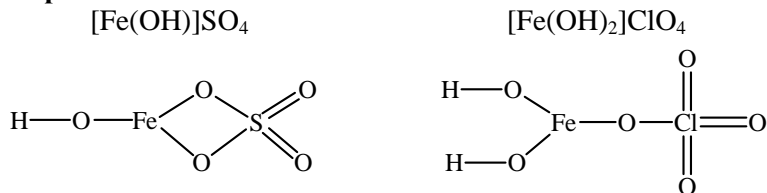
для однозарядных анионов —  $[\text{MgOH}]\text{NO}_3$ ,  $[\text{MgOH}]\text{Cl}$ ;

для двухзарядных анионов —  $[\text{MgOH}]_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{MgOH}]_2\text{CO}_3$ ;

для трёхзарядных анионов —  $[\text{MgOH}]_3\text{PO}_4$ .

Графические формулы основных солей отличаются от формул средних солей тем, что у металла катиона сохраняются  $\text{OH}$ -группы (частично сохраняется структура основания).

### Примеры.



**Номенклатура солей.** Название соли состоит из двух слов: названия аниона и названия катиона.

При *названии аниона* руководствуются следующими правилами.

В названии аниона используется корень от латинского названия центрального атома.

I. Для указания степени окисления центрального атома используются окончания:

«-ат» — для высшей степени окисления;

«-ит» — для промежуточной степени окисления.

Если промежуточных степеней окисления у элемента несколько, то высшая степень окисления обозначается дополнительно приставкой «пер-», а низшая — приставкой «гипо-».

Названия анионов солей бескислородных кислот оканчиваются на «-ид».

II. Для указания гидратной формы кислоты, из которой получена соль, используются приставки «мета-», «орто-», «ди-».

III. В случае кислых солей приставкой «гидро-» указывается наличие водорода в составе аниона, а число атомов водорода — греческими числительными.

При *названии катиона* действуют правила названия электроположительной части бинарных соединений, т. е. используется русское название элемента и указывается его степень окисления в конце слова. В случае основных солей наличие в составе катиона OH-групп обозначается приставкой «гидроксо-», а их число — греческими числительными.

### Примеры.

$K_2S^{+6}O_4$  — сульфат калия,

$K_2S^{+4}O_3$  — сульфит калия,

$Fe^{+2}(N^{+5}O_3)_2$  — нитрат железа (II),

$[Fe^{+3}(OH)](N^{+5}O_3)_2$  — нитрат гидроксожелеза (III),

$[Fe(OH)_2]NO_3$  — нитрат дигидроксожелеза (III),

$Ca(HCO_3)_2$  — гидрокарбонат кальция,

$NaH_2PO_4$  — дигидроортофосфат натрия,

$NaAs^{+3}O_2$  — метаарсенит натрия,

$K_3As^{+5}O_4$  — ортоарсенат калия,

$K_4As_2^{+5}O_7$  — диарсенат калия

$Cu(Cl^{+7}O_4)_2$  — перхлорат меди (II),

$Ba(Cl^{+5}O_3)$  — хлорат бария,

$NaCl^{+3}O_2$  — хлорит натрия,

$NaCl^{+1}O$  — гипохлорит натрия,

$Na_2S$  — сульфид натрия.



Таблица 4.3

Амфотерные и кислотные оксиды, названия их гидратных форм и кислотных остатков соответствующих солей

Оксиды	Название и состав гидроксидов	Названия солей
<b>Амфотерные оксиды</b>		
BeO	Be(OH) <sub>2</sub> — гидроксид бериллия (H <sub>2</sub> BeO <sub>2</sub> — бериллиевая кислота)	бериллаты
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub> — гидроксид алюминия HAlO <sub>2</sub> — метаалюминиевая кислота (H <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub> — ортоалюминиевая кислота)	метаалюминаты ортоалюминаты
GeO	Ge(OH) <sub>2</sub> — гидроксид германия (+2) (H <sub>2</sub> GeO <sub>2</sub> — германистая кислота)	германиты
GeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> — метагерманиевая кислота H <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> — ортогерманиевая кислота	метагерманаты ортогерманаты
SnO	Sn(OH) <sub>2</sub> — гидроксид олова (+2) (H <sub>2</sub> SnO <sub>2</sub> — оловянистая кислота)	станниты
SnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> — метаоловянная кислота H <sub>4</sub> SnO <sub>4</sub> — ортооловянная кислота Sn(OH) <sub>4</sub> — гидроксид олова (+4)	метастаннаты ортостаннаты
PbO	Pb(OH) <sub>2</sub> — гидроксид свинца (+2) (H <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> — свинцовистая кислота)	плюмбиты
PbO <sub>2</sub>	<b>H<sub>2</sub>PbO<sub>3</sub></b> — метасвинцовая кислота (не получена) <b>H<sub>4</sub>PbO<sub>4</sub></b> — ортосвинцовая кислота (не получена)	метаплюмбаты ортоплюмбаты
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HAsO <sub>2</sub> — метамышьяковистая кислота H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> — ортомышьяковистая кислота	метаарсениты ортоарсениты
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HSbO <sub>2</sub> — метасурьмянистая кислота H <sub>3</sub> SbO <sub>3</sub> — ортосурьмянистая кислота Sb(OH) <sub>3</sub> — гидроксид сурьмы (+3)	метаантимониты ортоантимониты
CuO	Cu(OH) <sub>2</sub> — гидроксид меди (+2) (H <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> — медная кислота)	купраты
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au(OH) <sub>3</sub> — гидроксид золота (+3) H <sub>3</sub> AuO <sub>3</sub> — золотая кислота	аураты
ZnO	Zn(OH) <sub>2</sub> — гидроксид цинка (H <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub> — цинковая кислота)	цинкаты
CdO	Cd(OH) <sub>2</sub> — гидроксид кадмия (H <sub>2</sub> CdO <sub>2</sub> — кадмиевая кислота)	кадматы
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub> — гидроксид хрома (+3) (H <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> — ортохромистая кислота) HCrO <sub>2</sub> — метахромистая кислота	ортохромиты метахромиты
MnO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> — марганцовистая кислота MnO(OH) <sub>2</sub> — гидроксид оксомарганца (+4) (H <sub>4</sub> MnO <sub>4</sub> — ортомарганцовистая кислота) Mn(OH) <sub>4</sub> — гидроксид марганца (+4)	манганиты ортоманганиты
<b>Кислотные оксиды</b>		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HBO <sub>2</sub> — метаборная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — ортоборная кислота	метабораты ортобораты
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — угольная кислота	карбонаты

Оксиды	Название и состав гидроксидов	Названия солей
SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> — метакремневая кислота H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> — ортокремневая кислота H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — дикремневая кислота	метасиликаты ортосиликаты дисиликаты
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub> — азотистая кислота	нитриты
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub> — азотная кислота	нитраты
NO <sub>2</sub>	HNO <sub>2</sub> и HNO <sub>3</sub>	
—	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> — фосфорноватистая кислота	гипофосфиты
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> — фосфористая кислота	фосфиты
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HPO <sub>3</sub> — метафосфорная кислота H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> — ортофосфорная кислота H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — дифосфорная кислота	метафосфаты ортофосфаты дифосфаты
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HAsO <sub>3</sub> — метамышьяковая кислота H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> — ортомышьяковая кислота H <sub>4</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — димышьяковая кислота	метаарсенаты ортоарсенаты диарсенаты
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HSbO <sub>3</sub> — метасурьмяная кислота H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub> — ортосурьмяная кислота	метаантимонаты ортоантимонаты (стибаты)
Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<b>HBiO<sub>3</sub></b> — <i>висмутовая кислота</i> (не получена)	висмутаты
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> — сернистая кислота H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> — дисернистая кислота	сульфиты дисульфиты
SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> — серная кислота H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — дисерная кислота	сульфаты дисульфаты
SeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> — селенистая кислота	селениты
SeO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> — селеновая кислота H <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — диселеновая кислота	селенаты диселенаты
TeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> — теллуристая кислота	теллуриты
TeO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub> — метателлуровая кислота H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> — ортотеллуровая кислота	метателлураты ортотеллураты
Cl <sub>2</sub> O	HClO — хлорноватистая кислота	гипохлориты
ClO <sub>2</sub>	HClO <sub>2</sub> — хлористая кислота и HClO <sub>3</sub> — хлорноватая кислота	хлориты хлораты
ClO <sub>3</sub>	HClO <sub>3</sub> и HClO <sub>4</sub>	
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HClO <sub>4</sub> — хлорная кислота	перхлораты
Br <sub>2</sub> O	HBrO — бромноватистая кислота	гипобромиты
—	HBrO <sub>3</sub> — бромноватая кислота	броматы
Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HBrO и HBrO <sub>4</sub> — бромная кислота	перброматы
BrO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub> и HBrO <sub>4</sub>	
—	HIO — иодноватистая кислота	гипоиодиты
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HIO <sub>3</sub> — иодноватая кислота	иодаты
—	HIO <sub>4</sub> — метаиодная кислота H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> — ортоиодная кислота	метапериодаты периодаты
CrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> — хромовая кислота H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — дихромовая кислота	хроматы дихроматы
MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> — молибденовая кислота H <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> — димолибденовая кислота	молибдаты димолибдаты

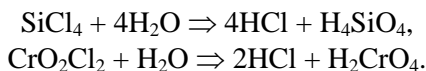
Оксиды	Название и состав гидроксидов	Названия солей
—	<b>H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub></b> — <i>марганцеватая кислота</i> (не получена)	манганаты
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HMnO <sub>4</sub> — марганцевая кислота	перманганаты
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HTcO <sub>4</sub> — технецевая кислота	пертехнетаты
TcO <sub>3</sub>	<b>H<sub>2</sub>TcO<sub>4</sub></b> — <i>технецеватая кислота</i> (не получена)	технетаты
ReO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> — реневатая кислота	ренаты
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	HReO <sub>4</sub> — реневая кислота	перренаты
—	<b>H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></b> — <i>железная кислота</i> (не получена)	ферраты

В скобки заключены редко употребляемые формулы и названия гидроксидов.

Курсивом выделены формулы и названия гидроксидов, которые не удалось получить.

## 4.6. Галогенангидриды

Среди неорганических соединений галогенов можно встретить вещества, формулы которых подобны формулам средних и основных солей, например PCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, SCl<sub>6</sub>, TiCl<sub>4</sub>, VF<sub>5</sub>, VOCl<sub>2</sub>, CrF<sub>6</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Однако физические свойства перечисленных веществ разительно отличаются от свойств солей — при обычных условиях они существуют в виде газов, легко летучих жидкостей или твёрдых веществ. Эти соединения относятся к классу галогенангидридов. Наиболее важным и общим химическим свойством является их отношение к воде. Эти соединения большей частью легко, а в некоторых случаях труднее, разлагаются водой с образованием двух кислот, а именно: галогенводородной кислоты (HF, HCl, HBr, HI) и оксокислоты:



Галогенангидриды считаются производными оксокислот.

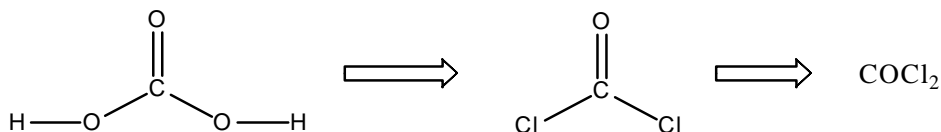
**Галогенангидридами** называются соединения, являющиеся продуктами *формального* замещения гидроксильных групп оксокислот галогенид-ионами.

К такому определению галогенангидридов следует подходить исключительно с точки зрения нахождения формул галогенангидридов данных кислот. Реальные методы получения галогенангидридов являются специфическими для каждого представителя этой группы соединений и в данных методических указаниях не рассматриваются.

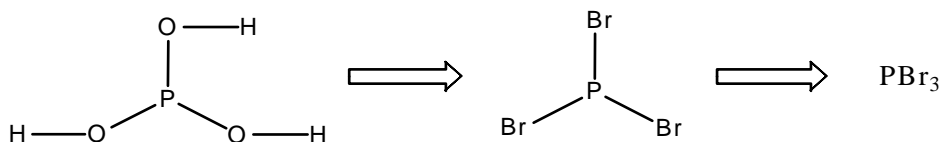
Формулы галогенангидридов можно вывести из формул соответствующих кислот.

### Примеры.

Формула хлорангидрида угольной кислоты получается подстановкой атомов хлора вместо OH-групп кислоты:



Формула бромангарида фосфористой кислоты выводится аналогичным образом:



Принципиально возможны неполные галогенангидриды, т. е. продукты частичного замещения гидроксильных групп на галогенид-ионы, а также смешанные галогенангидриды, содержащие атомы различных галогенов, например:



Галогенангидриды можно называть по-русски, как это делается в случае оксокислот, при этом название соединения определяется названием галогенов и кислот, производными которых являются рассматриваемые галогенангидриды, например:

$\text{COCl}_2$  — хлорангидрид угольной кислоты;

$\text{POBr}_3$  — бромангидрид ортофосфорной кислоты;

$\text{SiF}_4$  — фторангидрид ортокремневой кислоты;

$\text{SOClF}$  — фтор-хлорангидрид сернистой кислоты;

$\text{HSO}_3\text{Cl}$  — монохлорангидрид серной кислоты или хлоросерная кислота.

**Систематические названия галогенангидридов** более точно отражают состав каждого из них, например:

$\text{COCl}_2$  — дихлорид оксоуглерода;

$\text{POBr}_3$  — трибромид оксофосфора;

$\text{PBr}_5$  — пентабромид фосфора;

$\text{SOClF}$  — фторид-хлорид оксосеры;

$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  — дихлорид диоксохрома.

## 5. ТЕРМОХИМИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

*Термодинамика* (в переводе с греческого означает движение тепла) — это раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем и способы передачи и превращения работы и энергии в таких системах. Термодинамика — это феноменологическая наука, опирающаяся на обобщения фактов, полученных опытным путем.

*Химическая термодинамика* является одним из разделов физической химии, где изучаются взаимные превращения различных форм энергии в ходе химических реакций, устойчивость химических соединений, а также определяется принципиальная возможность и направление самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

*Термохимия* является одним из разделов химической термодинамики, в котором объектом изучения являются тепловые эффекты химических процессов, теплоёмкости веществ и другие связанные с ними величины. Основная задача термохимии заключается в прямом или косвенном определении (путём измерений или вычислений) тепловых эффектов химических реакций и различных физико-химических процессов (например, фазовых, агрегатных превращений). Другой важной задачей термохимии является изучение теплоёмкости веществ. Экспериментальным методом термохимии служит калориметрия.

Термохимические данные и выявленные закономерности используются для расчетов тепловых эффектов химико-технологических процессов и выбора (в сочетании с другими термодинамическими характеристиками) оптимальных условий их проведения. Термохимические исследования позволяют связать энергетические характеристики веществ с их составом, строением и реакционной способностью.

### 5.1. Основные понятия и определения

Объектом изучения в химической термодинамике является *система*, под которой понимают совокупность тел (веществ), находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды условной (воображаемой) или реальной границей (поверхностью раздела). В химической термодинамике рассматриваются только *макроскопические системы*, состоящие из очень большого числа частиц — поскольку только к этим системам применимы такие понятия, как температура, давление, теплота и некоторые другие.

Взаимодействие системы с окружающей средой может происходить путём обмена *энергией* (механической, тепловой и др.) и *веществом*.

Система отделяется от внешней среды материальной или воображаемой ограничивающей поверхностью — *границей системы*. Границам часто приписывают идеализированные свойства, особенно с точки зрения их проницаемости для вещества и энергии.

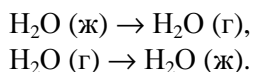
Система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией, называется *открытой (или незамкнутой)*. Если система обменивается с окружающей средой только энергией, то она называется *закрытой (или*

замкнутой). В такой системе отсутствует обмен веществом с окружающей средой, но объем системы может изменяться. В том случае, если системой не осуществляется ни один из перечисленных видов взаимодействий (нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией), то она называется *изолированной*. Объем изолированной системы остается постоянным.

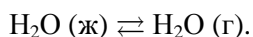
*Химическая термодинамика* рассматривает в качестве системы химическую реакцию и описывает ее как закрытую систему. Важной является классификация химических систем по агрегатному состоянию. Система называется *гомогенной*, если все вещества, входящие в нее, находятся в одинаковом агрегатном состоянии и не имеют поверхностей раздела. Система является *гетерогенной*, если состоит из веществ в различном агрегатном состоянии и имеет поверхность раздела. Как правило, гетерогенные реакции осуществляются именно на границе раздела фаз. В термохимических реакциях указывается агрегатное состояние реагирующих веществ — (тв) — твердое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное. Иногда встречаются обозначения, происходящие от английских слов (s) — *solid*, твердый, (l) — *liquid*, жидкий, (g) — *gaseous*, газообразный.

Состояние системы называется *равновесным*, если система лишена способности к самопроизвольному (то есть без внешнего воздействия) изменению своих свойств. К классу *неравновесных* относятся все остальные состояния.

*Обратимыми* являются такие химические реакции, в которых одновременно исходные вещества превращаются в продукты, и конечные вещества — в исходные. Например, вода одновременно и испаряется, и конденсируется:



В химической термодинамике все процессы рассматриваются как обратимые и записываются со знаком  $\rightleftharpoons$ , означающим состояние динамического равновесия:



*Состояние системы* характеризуется совокупностью всех ее физических и химических свойств, таких как масса, объем, давление, температура, химический состав и др.

*Параметрами состояния* называются те свойства системы, которых оказывается достаточно для однозначной характеристики её состояния. Иногда состояние системы удастся описать с помощью *уравнений состояния*, в которых параметры состояния выполняют роль независимых переменных. Для системы не обязательно знать все параметры состояния, если они взаимосвязаны.

Свойства системы подразделяются на две группы: *экстенсивные* и *интенсивные*.

*Экстенсивным* называется свойство, которое зависит от количества вещества (пропорционально массе), например: объем, теплоемкость, энтропия и т. д. *Интенсивным* называют свойство, которое от количества вещества не зависит, например плотность, удельная теплоёмкость и т. п.

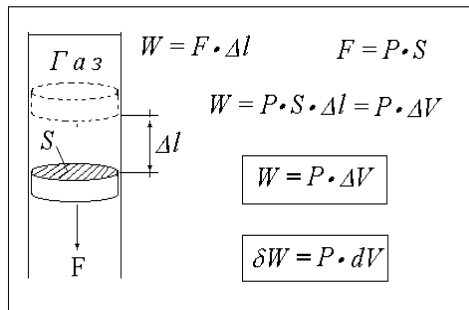
Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит только от её начального и конечного состояния и не зависит от пути (способа) перехода, называются *функциями состояния*. Другими словами, функция, например  $f(P, V, T)$ , является функцией состояния, если её изменение не зависит от того, как и через какие промежуточные стадии протекает процесс, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

Термодинамические свойства системы, изменение которых при переходе из одного состояния системы в другое зависит от пути (способа) перехода, называются *функциями процесса*. То есть для функции процесса её изменение зависит от того, как и через какие промежуточные стадии осуществляется процесс.

*Внутренняя энергия* (условно обозначается латинской буквой  $U$ ) представляет собой функцию состояния, которая характеризует общий запас энергии системы и включает в себя все виды энергий движения и взаимодействия всех частиц, составляющих систему: молекулярно-кинетическую энергию (энергию движения молекул); молекулярно-потенциальную энергию (энергию взаимодействия молекул); ядерную; лучистую; магнитную; взаимодействия атомов, ядер, электронов, молекул и др. Но в нее не входят кинетическая энергия системы в целом и потенциальная энергия, определяемая ее положением в поле внешних сил.

*Работа* ( $W$ ) и *теплота* ( $Q$ ) — две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

Работа, совершаемая системой, обусловлена взаимодействием системы с внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе. На рисунке 5.1. приведена схема работы поршня по изменению объема газа.



**Рис. 5.1**

*Схема выполнения работы по изменению объема в газообразной системе*

*Работа — макроскопическая форма передачи энергии.* Работа характеризует обмен энергией в форме кинетической энергии направленного (упорядоченного) движения частиц. Другими словами, работа является мерой энергии, передаваемой от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

В рамках данного учебного пособия мы будем рассматривать процессы, в которых единственной формой работы является работа расширения или сжатия газа. В соответствии с рисунком 5.1 работу, совершаемую расширяющимся газом при перемещении поршня (при отсутствии трения), можно выразить как произведение давления  $P$  на изменение объема  $\Delta V$ .

*Теплота* является формой передачи энергии путем столкновений молекул соприкасающихся тел, т. е. *путем теплообмена*. Теплообмен — микроскопическая, т. е. неупорядоченная, форма передачи энергии хаотически двигающимися частицами. Направление передачи теплоты определяется температурой.

В настоящее время в международной системе СИ за единицу количества теплоты принят джоуль (Дж) и килоджоуль (кДж). Кроме того, все еще широкое применение находит единица калория (кал) и килокалория (ккал). Одна калория представляет собой количество тепла, которое необходимо для нагревания 1 г воды на 1°C при нормальном атмосферном давлении. Единицы калория и джоуль связаны между собой следующим соотношением:

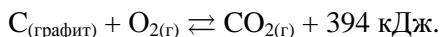
$$1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}; \quad 1 \text{ ккал} = 4,18 \text{ кДж}.$$

*Тепловым эффектом* химической реакции называется количество тепла, которое выделяется или поглощается при необратимом проведении реакции в условиях, когда

- температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы;
- давление или объем постоянны ( $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ );
- не совершается никакой другой работы, кроме работы расширения.

Уравнение химической реакции, содержащее сведения о количестве выделившегося или поглощенного тепла, называют *термохимическими уравнениями*. Поскольку принципиально важным при определении тепловых эффектов является агрегатное состояние вещества, а также его аллотропическая модификация, то эти сведения приводятся в уравнении реакции.

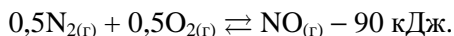
Если в процессе реакции тепло выделяется (тепловой эффект положительный), то реакцию называют *экзотермической*, причем количество тепла записывается в уравнении реакции справа:



Реакцию называют *эндотермической*, если в ходе процесса тепло поглощается (тепловой эффект отрицателен):



Количество выделившегося или поглощенного тепла относят к такому количеству молей исходных и конечных веществ, которое обозначается в уравнении реакции стехиометрическими коэффициентами. Поэтому термохимические реакции часто имеют нецелочисленные коэффициенты, например:





Тепловой эффект химической реакции зависит от условий ее проведения (количества вещества, температуры и давления). Приводимые в справочниках тепловые эффекты отнесены к *стандартным условиям*: температуре 298°K (25°С) и давлению 101 кПа (1 атм), количеству вещества 1 моль.

Понятия теплоты и работы применимы только к процессам, но не к состоянию системы. *Теплота и работа являются функциями процесса.*

**Термодинамические процессы.** Всякое изменение параметров состояния называется *процессом*. Если процесс осуществляется при неизменной температуре ( $T = \text{const}$ ), его называют *изотермическим*. Процесс, протекающий при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ), называется *изобарным*, а если  $V = \text{const}$  — *изохорным*. Когда одновременно поддерживаются неизменными либо давление и температура ( $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), либо объём и температура ( $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ ), такие процессы называют соответственно *изобарно-изотермическим* или *изохорно-изотермическим*.

*Теплоёмкостью* называется отношение количества сообщенной системе теплоты к наблюдаемому при этом повышению температуры

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}.$$

При этом предполагается, что нагревание не сопровождается: химическими превращениями, переходом вещества из одного агрегатного или фазового состояния в другое, совершением полезной работы. Величины теплоёмкостей веществ при различных условиях приводятся в справочниках.

Теплоёмкость, рассчитанная на единицу массы вещества (грамм или килограмм), называется *удельной*, а на единицу количества вещества (моль) — *молярной*.

## 5.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия

В основе химической термодинамики лежат законы, которые нельзя вывести из других более общих законов. Термодинамические законы, чаще всего называемые началами термодинамики, являются постулатами. Однако их можно считать твердо установленными фундаментальными законами природы, поскольку многовековой житейский, производственный и научный опыт человечества показал, что процессы, противоречащие этим постулатам, никогда не наблюдаются.

На основании этих постулатов логическим путем выводятся многие другие закономерности, связывающие различные макроскопические свойства веществ.

*Первый закон (первое начало)* термодинамики представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии:

Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только превращается из одной формы в другую в эквивалентных количествах.

Первое начало термодинамики — это количественная формулировка закона сохранения и превращения энергии. Для *закрытой системы* первое начало может быть сформулировано следующим образом:

***В любом процессе изменение внутренней энергии закрытой системы равно разности между количеством подведённой теплоты и количеством совершенной работы.***

То есть

$$\Delta U = Q - W. \quad (5.1)$$

В случае *изолированной системы*, когда нет обмена с окружающей средой ни веществом, ни энергией,  $Q = 0$  и  $W = 0$ , в соответствии с (5.1) получим

$$\Delta U = 0 \text{ или} \\ U = \text{const},$$

т. е. внутренняя энергия изолированной системы — величина постоянная.

Для *открытых систем* надо учитывать, что внутренняя энергия — величина экстенсивная и зависит от массы системы, поэтому первый закон термодинамики принимает вид:

$$\Delta U = Q - W \pm E_m,$$

где  $E_m$  — энергия, связанная с изменением массы системы.

В рамках химической термодинамики рассматриваются процессы, связанные с превращениями теплоты и работы, поэтому равенство (5.1) для *закрытой* системы часто представляют в виде

$$Q = \Delta U + W. \quad (5.2)$$

Величина работы включает в себя несколько составляющих, чаще всего её подразделяют на две части: работу расширения (сжатия) газа, равную произведению  $P \cdot \Delta V$ , и полезную работу ( $W_0$ ):

$$W = P \cdot \Delta V + W_0$$

Обычно при протекании химических процессов единственным видом работы является работа расширения, поэтому

$$\Delta Q = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (5.3)$$

Итак, согласно первому началу термодинамики, *теплота, подведенная к закрытой системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии и совершение работы против внешнего давления.*

Величину  $\Delta U + P \cdot \Delta V$  в химической термодинамике называют *энтальпией* и обозначают  $\Delta H$ . Следовательно, *теплота, поглощенная в процессе, который протекает при  $P = \text{const}$ , равна изменению энтальпии, если единственным видом произведенной работы является работа расширения.*

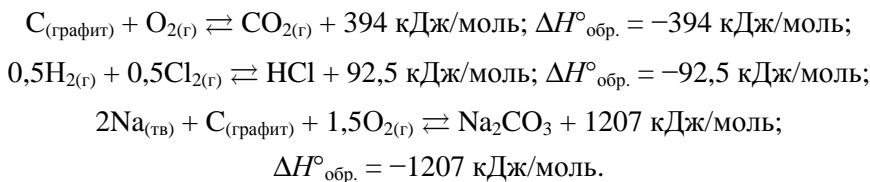
Изменение энтальпии рассматривает тепловой эффект по отношению к химической системе. Если тепло выделяется, то система энергию теряет, следовательно, изменение энтальпии будет отрицательным для экзотермических процессов и положительным для эндотермических. В общем, тепловой эффект и изменение энтальпии в химическом процессе равны по величине, но противоположны по знаку:

$$\Delta H = -\Delta Q.$$

*Теплотой образования* сложного вещества (химического соединения) называется тепловой эффект образования 1 моля этого соединения из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых при данных условиях модификациях. Количество тепла, выделившееся или поглощенное в стандартных условиях при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией образования*. Ее принято обозначать следующей комбинацией символов —  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$  или  $\Delta H^\circ_{f,298}$ , где подстрочный символ  $f$  — сокращение от английского слова *formation* — образование, а другие значки указывают на стандартные условия — давление  $P = 101320$  Па и температуру  $T = 298,15^\circ\text{K}$ .

Теплоты (энтальпии) образования простых веществ приняты равными нулю. Теплоты (энтальпии) образования измеряются в кДж/моль и для большинства веществ составляют величины порядка 40–400 кДж/моль. Стандартная теплота образования по абсолютной величине равна, а по знаку противоположна стандартной энтальпии образования  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}} = -\Delta Q_{\text{обр.}}$ .

Ниже приведены примеры уравнений реакций, тепловые эффекты которых являются теплотами образования:



Коэффициенты в левой части уравнения подбираются так, чтобы в правой части образовался 1 моль вещества. Если вещество имеет несколько аллотропических модификаций, то наиболее распространенную из модификаций принимают за простое вещество. Так, среди аллотропических модификаций углерода простым веществом считают графит ( $\Delta Q_{\text{обр}} = 0$  кДж/моль), а для алмаза ( $\Delta Q_{\text{обр}} = -1,828$  кДж/моль).

Теплоты образования веществ являются важными константами и приводятся в справочниках обычно в виде стандартных энтальпий образования. Иногда численные величины энтальпий образования относятся к несуществующим в данных условиях формам вещества (например, водяной пар не может иметь давление 101 кПа при 298°K), тогда это табличное значение является рассчитанным.

Поскольку определить абсолютное значение энтальпии (внутренней энергии) невозможно, теплота образования простого вещества принята за условную точку отсчета тепловых эффектов.

*Теплота сгорания вещества* — тепловой эффект сгорания 1 моля данного вещества в избытке окислителя (например, кислорода) до определённых конечных продуктов окисления  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . Если в соединении присутствовали галогены, они превращаются в галогеноводород  $\text{HNaI}$  (где галоген  $\text{NaI} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Теплота сгорания условно обозначается как  $\Delta H_{c,298}$ , где подстрочный символ «с» — от английского слова *combustion* — горение. Стандартные условия: температура  $T = 298,15^\circ\text{K}$  и давление  $P = 101\,320\text{ Па}$  обозначены соответственно подстрочным символом «298» и надстрочным символом «°».

Теплота сгорания указанных продуктов окисления в стандартных условиях принята равной нулю и является условной точкой отсчёта:

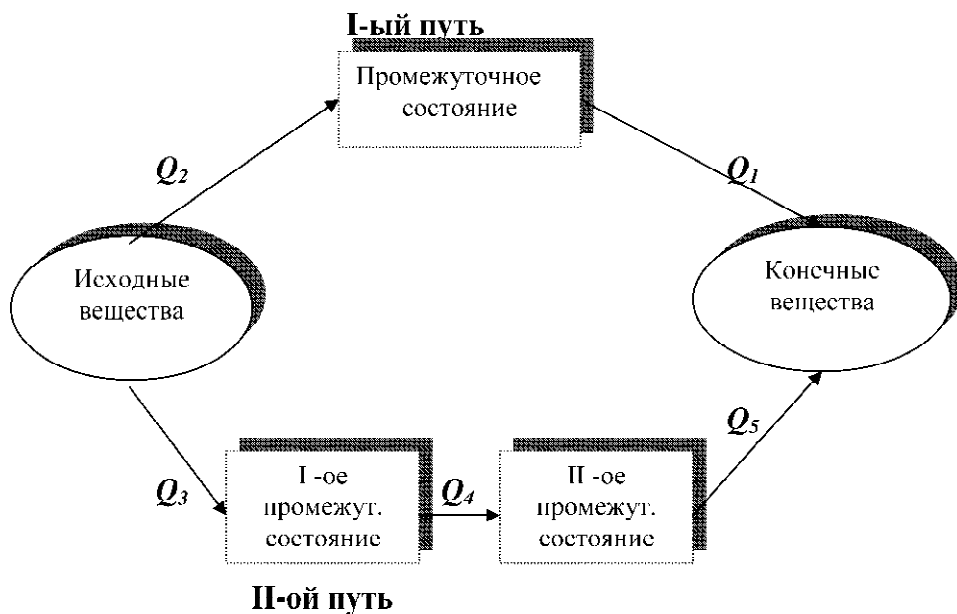
$$\Delta H_{c,298}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \text{N}_2, \text{SO}_2, \text{HHal}) = 0, \text{ где Hal} = \text{F, Cl, Br, I.}$$

Поскольку теплоты сгорания являются величинами, которые получают из экспериментальных данных, то их чаще используют при расчетах, связанных с органическими реакциями.

### 5.3. Законы термохимии. Закон Гесса

Г.И. Гесс (являвшийся куратором Санкт-Петербургского технологического института) в 1836 г. сформулировал закон, который является основным законом термохимии: *тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания (числа промежуточных стадий), а зависит лишь от начального и конечного состояний системы* при условии, что давление и температура или объем системы и температура в ходе всего процесса остаются постоянными, а единственной формой работы является работа против внешнего давления.

Под состоянием системы следует понимать природу веществ, вступающих в реакцию (агрегатное состояние, модификация), а также термодинамические характеристики системы — количество вещества, температуру, давление и объем.



Теплота химического процесса, протекающего в изохорно-изотермических или изобарно-изотермических условиях, приобретает свойства функций состояния внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$  и равна их изменению  $Q_p = \Delta H$ , а  $Q_v = \Delta U$ . Поэтому только в изохорных и изобарных условиях проведения процесса закон Гесса выполняется строго.

Согласно закону Гесса,

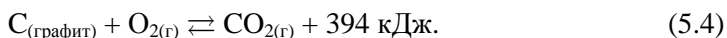
$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5$$

или

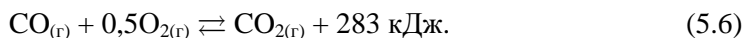
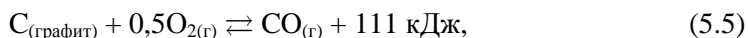
$$\sum Q_i = 0.$$

Закон Гесса позволяет рассчитывать неизвестные тепловые эффекты химических реакций исходя из известных величин тепловых эффектов небольшого числа реакций, таких как, например, реакции образования сложных веществ из простых или реакции сгорания в кислороде. При таких расчётах используют справочные данные по теплотам (энтальпиям) образования и сгорания веществ.

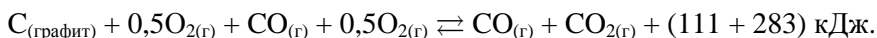
Например, при образовании 1 моля  $\text{CO}_2$  из 1 моля твердого углерода (угля) и 1 моля кислорода выделяется 394 кДж тепла:



Но  $\text{CO}_2$  можно получить и другим путем, путем выполнения последовательных реакций, а именно



Сложим левые и правые части уравнений (5.5) и (5.6), а также соответствующие тепловые эффекты:



Сократив одинаковые вещества слева и справа и вычислив суммарный тепловой эффект, получим тот же результат, что и в уравнении (5.4).

Одним из выводов из закона Гесса является термохимический закон, впервые сформулированный в 1783 г. Лавуазье и Лапласом:

**Теплота разложения соединения до тех же исходных веществ, из которых оно было получено, равна теплоте образования с противоположным знаком.**

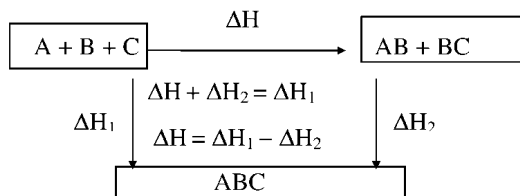
Этот же закон можно сформулировать другими словами:

**Тепловые эффекты прямой и обратной реакций одинаковы по величине и противоположны по знаку.**

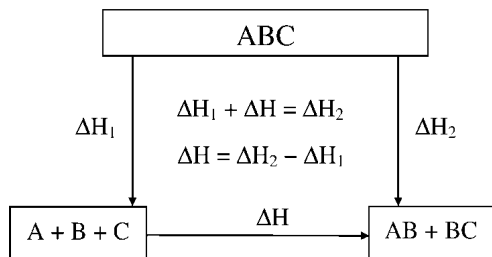


Теплота образования химического соединения не зависит от способа получения этого соединения ( $A + B \rightleftharpoons AB \Delta H_f$ ).

Если из двух разных систем в результате разных процессов образуются одинаковые продукты, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую.



Если, наоборот, совершается переход из одинаковых начальных состояний в ходе различных процессов к различным конечным состояниям, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода из одного конечного состояния в другое.



Можно показать, что для расчета теплового эффекта химической реакции вида



можно воспользоваться справочными данными по теплотам и энтальпиям образования или сгорания веществ, участвующих в реакции.

**Первое следствие из закона Гесса.** *Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).*

Согласно этому следствию из закона Гесса тепловой эффект реакции (5.7) в стандартных условиях равен

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [c \cdot \Delta H_{f,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{f,298,D}^{\circ}] - [a \cdot \Delta H_{f,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{f,298,B}^{\circ}] \quad (5.8)$$

**Пример.** Требуется рассчитать тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях.

Для расчетов воспользуемся справочными данными по стандартным энтальпиям образования участвующих в реакции веществ и сведём их в таблицу:

Энтальпия образования	CO(г)	+ 2H <sub>2</sub> (г)	⇌ CH <sub>3</sub> OH(ж)
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	-110,53	0	-238,57

Выражение для расчета теплового эффекта реакции синтеза метанола для этого случая запишем в виде:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= [1 \cdot \Delta H_{f,298,CH_3OH}^{\circ}] - [1 \cdot \Delta H_{f,298,CO}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{f,298,H_2}^{\circ}] = \\ &= -238,57 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -128,04 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Если требуется рассчитать тепловой эффект реакции при условии, что метанол получается в газообразном состоянии, изменим для него значение теплоты образования

Энтальпия образования	CO(г)	+ 2H <sub>2</sub> (г)	⇌ CH <sub>3</sub> OH(г)
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	-110,53	0	-201,00

и тогда тепловой эффект будет равен:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \left[ 1 \cdot \Delta H_{f,298, \text{CH}_3\text{OH}_{\text{газ}}}^{\circ} \right] - \left[ 1 \cdot \Delta H_{f,298, \text{CO}}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{f,298, \text{H}_2}^{\circ} \right] =$$

$$= -201,00 - [-110,53 + 2 \cdot 0] = -90,47 \text{ кДж.}$$

Первое следствие из закона Гесса позволяет определять энергию связи в молекулах. *Энергией связи  $E_{\text{св}}$*  называется та энергия, которая выделяется при образовании 1 моля газообразного вещества из одиночных газообразных атомов.

**Пример.** Определить энергию связи в молекуле CO<sub>2</sub>.

Для определения средней энергии связи в молекуле CO<sub>2</sub> воспользуемся вычислением энтальпии реакции образования 1 моля газообразного CO<sub>2</sub> из одиночных атомов:

Энтальпия образования	C(г)	+ 2O(г)	⇌ CO <sub>2</sub> (г)
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ кДж/моль	718,4	247,7	-394

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -394 - (718,4 + 2 \cdot 247,7) = -1607,8 \text{ кДж.}$$

Тогда в реакции образования выделяется 1607,8 кДж/моль. Поскольку в молекуле CO<sub>2</sub> две двойные связи, то средняя энергия одной двойной связи составит  $1607,8 : 2 = 803,9$  кДж.

Энергия связи — величина всегда положительная. Средние энергии связи не равняются действительным. Для того чтобы оторвать атом кислорода от молекулы CO<sub>2</sub>, необходимо затратить 531 кДж/моль, а от молекулы CO 1076,8 кДж/моль, поскольку связь в этой молекуле тройная. Заметим, тем не менее, что сумма полученных значений энергий  $531 + 1076,8 = 1607,8$  кДж/моль, что соответствует образованию двух двойных связей.

**Второе следствие из закона Гесса.** *Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов).*

Таким образом, тепловой эффект химической реакции (5.7) можно рассчитать по теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции в стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \left[ a \cdot \Delta H_{c,298,A}^{\circ} + b \cdot \Delta H_{c,298,B}^{\circ} \right] - \left[ c \cdot \Delta H_{c,298,C}^{\circ} + d \cdot \Delta H_{c,298,D}^{\circ} \right].$$

**Пример.** Требуется рассчитать тепловой эффект реакции синтеза метанола при стандартных условиях.

Если воспользоваться вторым следствием из закона Гесса и взять для расчета величины энтальпий сгорания, получим:

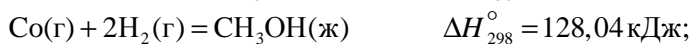
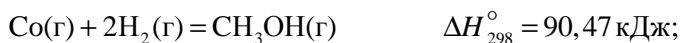
Энтальпия сгорания	CO(г)	+ 2H <sub>2</sub> (г)	⇌ CH <sub>3</sub> OH(ж)
$\Delta H_{c,298}^{\circ}$ кДж/моль	-282,92	-285,83	-726,60

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [1 \cdot \Delta H_{c,298,\text{CO}}^{\circ} + 2 \cdot \Delta H_{c,298,\text{H}_2}^{\circ}] - [1 \cdot \Delta H_{c,298,\text{CH}_3\text{OHж}}^{\circ}] =$$

$$= [-282,92 + 2 \cdot (-285,83)] - [-726,60] = -127,98 \text{ кДж.}$$

Величины тепловых эффектов сгорания, как правило, на порядок выше тепловых эффектов образования, поэтому абсолютная погрешность в определении значений теплот сгорания больше.

Тепловой эффект — экстенсивное свойство (зависит от массы), поэтому его величина зависит не только от агрегатного состояния реагентов, но и от вида записи химического уравнения реакции:



Рассчитанные величины тепловых эффектов реакции синтеза CH<sub>3</sub>OH отличаются на величину теплоты испарения метанола:

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{метанол газ}) - \Delta H_{298}^{\circ} (\text{метанол жидкость}) =$$

$$= \Delta H_{\text{исп.}}^{\circ} (\text{метанола}) = -90,47 - (-128,04) = 37,57 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, теплоту испарения можно найти исходя из теплот образования вещества в газообразном и жидком состояниях

$$\Delta H_{\text{исп.}}^{\circ} = \Delta H_{f,\text{газ}}^{\circ} - \Delta H_{f,\text{жидк.}}^{\circ} = -201,00 - (-238,57) = 37,57 \text{ кДж/моль.}$$

Комбинируя величинами теплот образования и сгорания веществ, можно определить неизвестные (отсутствующие в справочниках) тепловые эффекты. Используя следствия из закона Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты, которые трудно определить экспериментально: теплоты атомизации, растворения, энергию ионизации, сродство к электрону.

## 5.4. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

Значение всех термодинамических параметров (давления, температуры, концентрации, плотности и др.) являются усредненным результатом беспорядочного (хаотичного) движения бесконечно большого числа частиц, из которых образованы все тела. Эти параметры теряют смысл в применении к одной или нескольким частицам.

Термодинамическую систему можно рассматривать как с точки зрения ее макросостояния, характеризуемого значениями макропараметров ( $P$  — давления,  $T$  — температуры,  $V$  — объёма,  $C$  — концентрации), так и с позиций её микросостояния, задаваемого координатами и скоростями движения отдельных частиц, составляющих систему. Одно и то же макросостояние можно реализовать различным набором микросостояний.



В термодинамике используется понятие *термодинамической вероятности* ( $\omega$ ), которая равна числу микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Понятно, что в отличие от математической вероятности, которая всегда меньше или равна единице ( $P \leq 1$ ), термодинамическая вероятность меньше единицы быть не может, т. е.  $\omega \geq 1$  и является целым числом.

Любому состоянию вещества, взятому при определенных условиях, отвечает большое количество микросостояний. Они обусловлены тем, что отдельные частицы вещества — ионы, атомы и молекулы в кристаллических структурах, молекулы жидкостей и газов — совершают непрерывные колебательные движения, переходя из одного микросостояния в другое. Чем больше число отдельных, непрерывно изменяющихся микросостояний, тем больше неупорядоченность его общего состояния, меру которого называют *энтропией* и обозначают  $S$ . Энтропию относят к 1 молю вещества и в стандартных условиях обозначают  $S^\circ$ . Величины энтропии приводятся в справочниках. Единицы меры неупорядоченности имеют размерность Дж/моль·°К. В тех же единицах выражают и изменение энтропии в ходе процесса, которое соответственно условиям обозначают  $\Delta S$  или  $\Delta S^\circ$ .

Статистическая природа термодинамической системы находит отражение в формулировке **второго начала термодинамики: наиболее вероятный путь самопроизвольного процесса сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$ )**, которая в изолированной системе достигает своего максимального значения в состоянии равновесия.

Одинаковый характер изменения величин  $\omega$  и  $S$  привел Больцмана к выводу о том, что энтропия системы представляет собой функцию ее термодинамической вероятности  $S = f(\omega)$ , а именно:

$$S = k \cdot \ln \omega,$$

где коэффициент пропорциональности является константой Больцмана.

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле равна нулю, так как в этом случае осуществляется только одно микросостояние.

Энтропия принимает наименьшие значения для веществ в твердом состоянии, так как в них атомы, ионы и молекулы закреплены в узлах кристаллических решеток и не имеют возможности свободного передвижения во всем объеме вещества, то есть существует так называемый ближний порядок. В жидкостях молекулы испытывают силы межмолекулярного взаимодействия, что приводит их к упорядочиванию на небольших расстояниях, то есть к состоянию ближнего порядка. Наибольшие значения энтропия принимает для газообразных веществ, где молекулы не закреплены друг по отношению к другу и способны к беспорядочному передвижению во всем объеме, занимаемом газом.

Фазовые превращения, происходящие при увеличении температуры (плавление, испарение, возгонка (сублимация) и др.), осуществляются при неизменных температуре и давлении и всегда приводят к увеличению энтропии системы.

Фазовые превращения, происходящие при понижении температуры (конденсация, кристаллизация и др.), всегда приводят к уменьшению энтропии системы.

При переходе от менее сложных веществ к более сложным энтропия увеличивается. Энтропия графита ( $S^\circ = 5,7$  Дж/моль·°К) выше, чем у алмаза ( $S^\circ = 2,4$  Дж/моль·°К). Однако переход от СО к СО<sub>2</sub> не следует рассматривать как увеличение беспорядка — скорее наоборот, так как возникают новые упорядоченные элементы структуры. Но все же энтропия моля СО составляет 198 Дж/моль·°К, а моля СО<sub>2</sub> — 214 Дж/моль·°К. Это связано с тем, что молекула становится сложнее и способна связывать больше энергии.

В отличие от внутренней энергии и энтальпии определение абсолютного значения энтропии оказывается возможным, хотя это и не следует из второго начала термодинамики. Эта возможность вытекает из *постулата Планка*, часто называемого третьим началом термодинамики. Планк в 1906 г. сформулировал постулат, носящий его имя, следующим образом: **Энтропия идеального кристалла при температуре абсолютного нуля ( $T = 0^\circ\text{K}$ ) равна нулю.** Этот постулат называют *третьим началом термодинамики*.

Нернст, обобщив имевшиеся экспериментальные данные, сформулировал следующую закономерность:

**Вблизи температуры абсолютного нуля ( $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ ) все процессы протекают без изменения энтропии (или с ничтожно малым её изменением), т. е.  $\Delta S \rightarrow 0$**  (тепловая теорема Нернста).

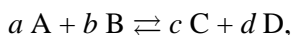
Значение энтропии идеально построенного кристалла, не имеющего дефектов кристаллической решетки, при температуре абсолютного нуля является точкой отсчета этой термодинамической функции состояния:

$$S_T = 0^\circ\text{K (идеал. кристалл)} = 0.$$

Таким образом, энтропия вещества при температуре  $T$  равна изменению энтропии в ходе обратимого *изобарного процесса нагревания* от  $0^\circ\text{K}$  до температуры  $T$ :

$$S_T^\circ = S_{T=0^\circ\text{K}}^\circ + \Delta S_{\text{нагр.}} = \Delta S_{\text{нагр.}}.$$

Для определения изменения энтропии в результате химического превращения при заданной температуре  $T$  сначала производится расчет при стандартных условиях. Поскольку энтропия является функцией состояния, то для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции можно применить закон Гесса, и тогда при известных значениях абсолютной энтропии веществ, участвующих в реакции (5.7)



получим

$$\Delta S_{298}^\circ = \left[ c \cdot \Delta S_{f,298,C}^\circ + d \cdot \Delta S_{f,298,D}^\circ \right] - \left[ a \cdot \Delta S_{f,298,A}^\circ + b \cdot \Delta S_{f,298,B}^\circ \right]. \quad (5.9)$$

Энтропия является функцией состояния, поэтому её изменение ( $\Delta S$ ) не зависит от способа осуществления процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Следовательно, приведённые уравнения можно использовать для расчета  $\Delta S$  в любом реальном процессе.

Энтропия увеличивается, если в результате химического процесса число частиц становится больше, и уменьшается — если оно сокращается.

Изменение энтропии в процессе реакции рассчитывается вычитанием суммы энтропий исходных веществ из суммы энтропий продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов (первое следствие из закона Гесса).

**Пример.** Вычислить изменение энтропии при образовании 2 молей аммиака из азота и водорода в стандартных условиях.

Стандартная энтропия	$3\text{H}_2(\text{г})$	$+ \text{N}_2(\text{г})$	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$
$S_{298}^\circ$ Дж/моль·°К	130,7	191,6	192,8

$$S_{298}^\circ = 2 \cdot 192,8 - (3 \cdot 130,7 + 191,6) = -198,1 \text{ Дж/°К}.$$

Как и следовало ожидать, при образовании одного вида атомов (аммиак) из исходных двух (азот и водород) разнообразие в системе уменьшается, значит, энтропия процесса падает. Наоборот, при образовании нескольких веществ из одного (например, при процессе разложения) энтропия в системе должна возрастать.

**Пример.** Вычислить изменение энтропии при разложении карбоната кальция в стандартных условиях.

Стандартная энтропия	$\text{CaCO}_3(\text{тв})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CaO}(\text{тв})$	$+ \text{CO}_2(\text{г})$
$S_{298}^\circ$ Дж/моль·°К	92,9		39,8	213,8

$$S_{298}^\circ = 213,8 + 39,8 - 92,9 = 160,7 \text{ Дж/°К}.$$

## 5.5. Энергия Гиббса. Направление протекания химических процессов

Изучение тепловых эффектов химических процессов показало, что экзотермические реакции, в особенности такие, которые сопровождаются значительным выделением тепла, протекают самопроизвольно и часто весьма бурно. Более спокойно, но также самопроизвольно, то есть без притока энергии извне, протекают экзотермические реакции с малым тепловым эффектом, многие из которых при повышении температуры обратимы. Однако известны также самопроизвольно протекающие процессы, которые сопровождаются эндотермическим эффектом, например:



Данный процесс самопроизвольно протекает при температуре 3000°C и выше. Известно также, что целый ряд идущих в прямом направлении экзотермических реакций при некоторой более высокой температуре может протекать в обратном направлении, то есть с эндотермическим тепловым эффектом.

Это означает, что тепловые эффекты реакций не могут служить единственной мерой химического сродства, то есть стремления реакции к самопроизвольному протеканию.

Химическое сродство, или движущая сила химической реакции, определяется изменением свободной энергии системы, то есть той части ее общего теплосодержания, которое может быть использовано для совершения максимальной работы. Ее определяют при постоянных значениях  $P$  и  $T$  и называют энергией Гиббса, а в стандартных условиях — стандартной энергией Гиббса, обозначая их соответственно символами  $\Delta G$  и  $\Delta G^\circ$ . Энергия Гиббса (а точнее, изменение энергии Гиббса) для химических реакций, протекающих при  $T, P = \text{const}$ , называется также изобарно-изотермическим потенциалом:

$$\Delta G = \Delta G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Энергия Гиббса и её изменение ( $\Delta G$ ) связаны с энтальпией ( $H$ ), энтропией ( $S$ ) и их изменениями ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) следующими выражениями:

$$\begin{aligned} G &= H - T \cdot S, \\ \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Величина изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) учитывает изменения запаса энергии реакционной системы ( $\Delta H$ ), степени беспорядка ( $T \cdot \Delta S$ ) в ней, происходящие в результате химической реакции, и служит критерием для определения принципиальной возможности (или невозможности) самопроизвольного (спонтанного) протекания процесса в закрытой системе при изобарно-изотермических условиях. Для стандартных условий величина изменения энергии Гиббса обозначается  $\Delta G^\circ$ .

Рассмотрим несколько случаев использования этого критерия для определения направления протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе.

1. Изозэнтропийные процессы ( $\Delta S = 0, S = \text{const}$ ) самопроизвольно могут протекать только в сторону уменьшения энтальпии (экзотермические процессы), т. к. именно при  $\Delta H < 0$ , изменение энергии Гиббса приобретает отрицательное значение  $\Delta G < 0$ .

2. Процессы, в результате которых энергия системы уменьшается, а энтропия растёт, могут самопроизвольно протекать при любых температурах.

Следовательно, экзотермические реакции, для которых изменение энтропии равно нулю или больше  $\Delta S \geq 0$ , могут протекать самопроизвольно при любых температурах.

3. Процесс, в ходе которого энергия системы остаётся неизменной ( $\Delta H = 0$ ), самопроизвольно может протекать только в сторону увеличения энтропии ( $\Delta S > 0$ ), причем увеличение температуры благоприятно сказывается на протекании процесса.

4. Процесс, в ходе которого энергия системы увеличивается ( $\Delta H > 0$ ), а энтропия уменьшается, не может протекать самопроизвольно ни при каких условиях. Следовательно, эндотермические реакции, для которых изменение энтропии меньше нуля ( $\Delta S < 0$ ), нельзя осуществить ни при каких условиях.

Таким образом, можно сделать вывод, что движущая сила реакций, определяемая изменением изобарно-изотермического потенциала, больше в тех случаях, когда энтальпийный фактор имеет большее отрицательное значение, а энтропийный — наибольшее положительное. По этой причине выделение большого количества тепла всегда способствует протеканию реакции. С повышением температуры энтропийный фактор возрастает, и при достаточно высокой температуре его влияние может быть преобладающим. В этом случае  $T \cdot \Delta S \geq \Delta H$ , но в эндотермических реакциях, где  $\Delta H$  имеет положительный знак,  $\Delta G$  останется отрицательной величиной. Для низкотемпературных экзотермических реакций  $\Delta G$  зависит преимущественно от тепловых эффектов этих процессов.

В изобарно-изотермических условиях при необратимом процессе энергия Гиббса уменьшается, а в случае термодинамически обратимого процесса — остаётся постоянной. Состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса

$$\begin{array}{ll} \Delta G = 0 — \text{равновесие} & \rightleftharpoons \\ \Delta G > 0 — \text{реакция идет справа-налево} & \leftarrow \\ \Delta G < 0 — \text{реакция идет слева-направо} & \rightarrow \end{array}$$

В закрытых системах самопроизвольно могут происходить только те процессы, протекание которых сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т. е.

$$\Delta G < 0.$$

Для закрытых систем направление протекания самопроизвольного процесса в изобарных условиях однозначно определяется знаком изменения энергии Гиббса.

Для расчета термодинамической константы равновесия сначала необходимо определить изменение энергии Гиббса при стандартном давлении и заданной температуре  $\Delta G_T^\circ$ , а затем вычислить значение экспоненты исходя из выражения

$$K_{P,T} = \exp \left( -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right). \quad (5.11)$$

Согласно (5.11), поскольку  $0 < e^x < \infty$ , величина константы равновесия может принимать значения от нуля до бесконечности

$$0 < K_{P,T} < \infty.$$

Если значение термодинамической константы стремится к нулю  $K_{P,T} \rightarrow 0$ , то это означает, что равновесие химической реакции сильно сдвинуто влево (в сторону исходных веществ), наоборот, если  $K_{P,T} \rightarrow \infty$ , то равновесие сдвинуто вправо (в сторону продуктов реакции).

**Пример.** Требуется рассчитать термодинамическую константу реакции взаимодействия хлороводорода с кислородом в стандартных условиях.

Рассчитаем  $\Delta G^\circ$  для реакции:

Термодинамическая функция	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$			
$\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль	-92,4	0	-242	0
$S_{298}^\circ$ , Дж/моль · °К	186,9	205,2	188,9	223

По первому следствию из закона Гесса вычисляем изменение энтальпии и энтропии процесса:

$$\Delta H^\circ = -242 \cdot 2 + 92,4 \cdot 4 = -114,4 \text{ кДж} = -114,4 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$$\Delta S^\circ = 189,9 \cdot 2 + 223 \cdot 2 - 205,2 - 186,9 \cdot 4 = -129 \text{ Дж/}^\circ\text{К}.$$

По формуле (5.10) для стандартной температуры 298°К вычисляем  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = -114,4 \cdot 10^3 + 298 \cdot 129 = -76 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -76000 \text{ Дж}.$$

Тогда термодинамическая константа реакции, вычисленная по формуле (5.11) при  $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$  и  $T = 298^\circ\text{К}$ , будет равна:

$$K = \exp(76000/(8,31 \cdot 298)) = 2,13 \cdot 10^{13}.$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать также из величин изобарно-изотермических потенциалов образования соединений, которые приводятся в справочниках.

При переходе к высокотемпературным реакциям использование стандартных энергий Гиббса не приводит к однозначному решению — осуществима или неосуществима реакция при заданной температуре. Такое решение может быть принято, если известны изменения энтальпии и энтропии реакции при заданных температурных условиях. В более общем случае энергия Гиббса реакции также зависит от давления и концентрации реагирующих веществ.

## 6. КИНЕТИКА

*Химическая кинетика* — один из важнейших разделов химии, который представляет собой учение о закономерностях протекания химических процессов во времени.

Химическая кинетика занимается изучением механизмов и скоростей химических реакций.

Кинетическая информация представляет огромный интерес в связи с решением задач автоматизации, оптимизации и интенсификации химико-технологических процессов. Кинетические данные необходимы для проведения расчетов химической аппаратуры.

### 6.1. Основные понятия химической кинетики

*Механизм простой химической реакции* (протекающей в одну стадию) представляет собой описание способа взаимодействия и перераспределения атомов и связей в молекулах (частицах) исходных веществ (реагентов), превращающихся в продукты реакции. Описание таких механизмов рассматривается в рамках теории элементарного акта.

*Механизм сложной химической реакции* (протекающей в несколько стадий) — это совокупность информации о взаимосвязанных друг с другом элементарных (простых) реакций (стадий) химического превращения, протекающих каждая со своей скоростью и в определённой последовательности.

Закономерности протекания реакций в однородной среде (в газовой фазе, в растворе) отличаются от таковых в неоднородной среде. Различают кинетику гомогенных и гетерогенных реакций.

*Гомогенными* называются реакции, в которых все реагенты находятся в жидком растворённом или газообразном состояниях.

*Гетерогенными* называются реакции, в которых реагирующие вещества находятся в различных фазах.

**Скорость химических реакций.** Пусть в закрытой системе, не обменивающейся с окружающей средой ни массой, ни энергией, объёмом  $V$  протекает гомогенная реакция в газовой фазе вида:



где заглавными буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  обозначены соответственно газообразные исходные вещества и продукты реакции, а строчными  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  — стехиометрические коэффициенты при этих веществах в уравнении реакции.

Допустим, что в начальный момент времени  $t_0$  количество вещества одного из участников реакции было равно  $\nu_0$ , а к моменту времени  $t_1$  оно приобрело значение  $\nu_1$ . Тогда изменение количества вещества данного участника реакции за промежуток времени  $\Delta t = t - t_0$  будет равно  $\Delta \nu = \nu - \nu_0$ , а за единицу времени —  $\Delta \nu / \Delta t$ . Скорость химической реакции ( $\nu$ ) измеряется по изменению количества вещества одного из участников реакции и равна

$$v = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t}. \quad (6.2)$$

**Скоростью химической реакции называется изменение количества вещества одного из участников реакции, происходящее за единицу времени в единичном объёме реакционного пространства.**

Если объём реакционного пространства (реактора) во времени остаётся неизменным ( $V = \text{const}$ ), то отношение изменения количества вещества к объёму представляет собой изменение молярной концентрации реагента

$$\Delta v/V = (v_1/V) - (v_0/V) = C_1 - C_0 = \Delta C.$$

Тогда уравнение (6.2) примет вид:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (6.3)$$

Величины, рассчитываемые в соответствии с уравнениями (6.2) и (6.3), называют средней скоростью реакции. Более строго, истинная скорость химической реакции равна пределу, к которому стремится величина  $v$ , когда отрезок времени  $\Delta t$  уменьшается до бесконечно малой величины:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Как видно, истинная скорость химической реакции равна первой производной от концентрации реагирующего вещества по времени:

$$v = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (6.4)$$

По своему физическому смыслу скорость является положительной величиной ( $v > 0$ ). Поэтому если её определяют по изменению концентрации исходных веществ, для которых  $\Delta C < 0$ , в выражениях (6.3) и (6.4) после знака равенства следует поставить «минус»:

$$v = -\frac{dC}{dt},$$

а в том случае, когда скорость оценивается по изменению концентрации продуктов, — знак «плюс»:

$$v = +\frac{dC}{dt}.$$

Изменения концентраций реагирующих веществ пропорциональны друг другу и связаны стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции

$$-(1/a) \cdot dC_A = -(1/b) \cdot dC_B = +(1/c) \cdot dC_C = +(1/d) \cdot dC_D.$$

Поэтому скорость химической реакции можно определить по изменению концентрации любого из реагирующих веществ.

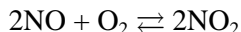
Можно ввести также понятие о скорости реакции в целом:

$$v = (1/a) \cdot v_A = (1/b) \cdot v_B = (1/c) \cdot v_C = (1/d) \cdot v_D,$$



где  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  и  $v_D$  — скорость химической реакции, измеренная по изменению концентраций веществ  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  соответственно.

**Пример.** Если в процессе химической реакции



концентрация NO за 10 с уменьшилась от 0,5 до 0,3 моль/л, то скорость реакции, измеренную по NO, можно определить следующим образом:

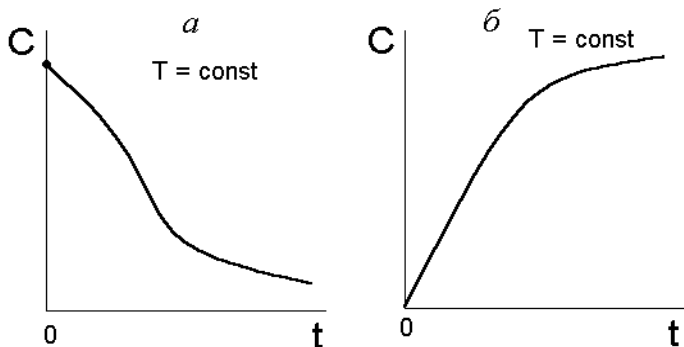
$$v(\text{NO}) = (0,5 - 0,3)/10 = 0,02 \text{ моль/с.}$$

В ходе этой реакции 0,2 моль NO прореагировало с 0,1 моль кислорода, следовательно, скорость этой реакции, измеренная по кислороду,

$$v(\text{O}_2) = 0,1/10 = 0,01 \text{ моль/с.}$$

Скорость химической реакции зависит от: природы и концентрации реагирующих веществ, температуры и условий протекания (присутствия катализатора для каталитических реакций, энергии электромагнитного излучения для фотохимических реакций, напряжения на электродах, для электрохимических реакций, природы растворителя для реакций в растворах) и др. В дальнейшем ограничимся рассмотрением влияния на скорость только важнейших из этих факторов: природы вещества, температуры и концентрации.

Очевидно, что для нахождения скорости химической реакции необходимо выяснить характер изменения концентрации одного из веществ. На рисунке 6.1 приведены графические зависимости, показывающие изменение во времени концентраций исходного вещества (*а*) и продукта реакции (*б*) при  $T = \text{const}$ . Такие графические зависимости называют *кинетическими кривыми*.



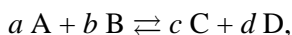
**Рис. 6.1**

*Изменение концентрации исходного вещества (а) и продукта реакции (б) во времени*

Из рисунка видно, что для реальных процессов изменение скорости реакции во времени не носит линейных характер.

## 6.2. Влияние концентрации реагентов на скорость химической реакции. Закон действующих масс

Любая химическая реакция происходит в результате столкновений молекул реагирующих веществ. В соответствии с кинетической теорией количество столкновений между реагирующими молекулами за единицу времени пропорционально концентрациям реагирующих веществ. Рассмотрим реакцию (6.1) вида



в которой все вещества A, B, C и D находятся в газообразном состоянии. При неизменной температуре ( $T = \text{const}$ ) зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ описывается *законом действующих масс*, который впервые был сформулирован К. М. Гульдбергом и П. Вааге.

*При неизменной температуре ( $T = \text{const}$ ) в каждый конкретный момент времени скорость гомогенной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций должна быть возведена в степень, называемую порядком реакции по данному веществу.*

В соответствии с этим законом для скорости прямой реакции вида (6.1) получим

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad (6.5)$$

где  $n_A$  — частный порядок реакции по веществу A,  $n_B$  — частный порядок реакции по веществу B,  $\bar{k}$  — коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции (в данном случае прямой, протекающей слева направо).

Сумма величин частных порядков реакции  $n = n_A + n_B$  называется *общим порядком реакции*.

Большинство химических процессов являются обратимыми (могут протекать и в прямом, и в обратном направлениях). Для скорости обратной реакции в соответствии с уравнением (6.1) согласно закону действующих масс запишем:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_C^{n_C} \cdot C_D^{n_D}, \quad (6.6)$$

где  $n_C$  — частный порядок реакции по веществу C,  $n_D$  — частный порядок реакции по веществу D,  $\bar{k}$  — константа скорости химической реакции (обратной, протекающей справа налево).

Закон действующих масс является *основным постулатом* химической кинетики. Этот закон строго выполняется при определённых условиях, а именно:

- 1) химическая реакция протекает только за счет энергии теплового движения молекул;
- 2) протекание реакции не нарушает равновесное (максвелл-больцмановское) распределение энергии реагирующих частиц по степеням свободы;

3) реагенты равномерно распределены по объёму реактора;

4) изменение концентраций реагентов не изменяет свойств среды и физического состояния реагирующих частиц.

В соответствии с уравнениями (6.5) и (6.6)

$$\bar{k} = \frac{\bar{v}}{C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}} \quad \text{и} \quad \bar{k} = \frac{\bar{v}}{C_C^{n_C} \cdot C_D^{n_D}},$$

то есть по своему физическому смыслу, константа скорости представляет собой скорость химической реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ:

$$\bar{k} = \bar{v}$$

при  $C_A = C_B = 1$  моль/л и

$$\bar{k} = \bar{v}$$

при  $C_C = C_D = 1$  моль/л. Поэтому константу скорости называют также *удельной скоростью химической реакции*.

Константа скорости зависит от тех же параметров, что и скорость, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Согласно (6.5) и (6.6) в начальный момент времени скорость прямой реакции имеет максимальную величину, во много раз превосходящую скорость обратной реакции, которая в это время минимальна.

**Молекулярность и порядок реакции.** Молекулярность реакции — наименьшее число частиц, принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия.

Если реакция вида (6.1) является элементарной (простой, протекающей в одну стадию), то сумма  $(a + b)$ , равная молекулярности реакции, всегда равна целому числу. Кроме того, в этом случае

$$a + b = n_A + n_B = n,$$

а выражение (6.5) примет вид

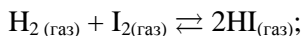
$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b.$$

В зависимости от величины молекулярности различают реакции:

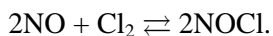
- *мономолекулярные*  $(a + b) = 1$ , например



- *бимолекулярные*  $(a + b) = 2$ , например



- *тримолекулярные*  $(a + b) = 3$ , например



Тримолекулярные реакции встречаются очень редко, а реакции с большей молекулярностью вообще неизвестны.

Для большинства реакций зависимость скорости реакции от концентрации не соответствует стехиометрическому уравнению, она устанавливается экспериментально. Термин молекулярность предназначен для кинетического описания процессов, протекающих в одну элементарную стадию.

Молекулярность — понятие теоретическое. Для определения молекулярности нужно знать, через взаимодействие каких частиц (молекул, атомов, ионов и др.) и через какие стадии протекает реакция.

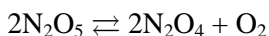
*Порядок реакции* — экспериментально определяемая величина, которую находят по результатам наблюдений за изменением концентраций реагирующих веществ или скорости во времени, то есть  $C = f(t)$  или  $v = f(t)$ .

Часто показатели степеней при концентрациях в выражении закона действующих масс (6.5) не совпадают с величинами стехиометрических коэффициентов, т. е.  $a \neq n_A$ ;  $n_B \neq b$  и  $a + b \neq n_A + n_B$ .

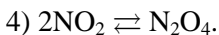
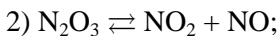
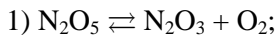
*Причины несовпадения молекулярности и порядка реакции:*

1. В большинстве случаев реакции являются многостадийными, причем скорость одной из стадий часто существенно ниже, чем остальных. В этом случае порядок сложной реакции будет определяться порядком именно этой наиболее медленной (лимитирующей) стадией.

Например, можно предположить, что порядок реакции



должен быть равен двум. Но, как обнаружено, эта реакция протекает через несколько стадий, а именно:



Из них первая стадия (превращение пентаоксида азота в триоксид) является самой медленной — реакцией первого порядка. Именно поэтому кинетика реакции разложения пентаоксида азота до тетраоксида азота и кислорода соответствует первому порядку.

2. Порядок и молекулярность реакции не совпадают также в том случае, когда концентрация одного из реагентов во много раз превышает концентрации других. Например, для (6.1) при

$$C_A \gg C_B.$$

### 6.3. Влияние температуры на скорость химических реакций

При повышении температуры скорость химических реакций обычно увеличивается. Для количественной оценки влияния температуры на скорость можно воспользоваться эмпирическим правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2 \div 4. \quad (6.7)$$

*При повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается в среднем в 2 раз. Величина температурного коэффициента скорости химической реакции  $\gamma$  как правило, изменяется в пределах от 2 до 4.*

Для того чтобы рассчитать величину температурного коэффициента химической реакции  $\gamma$ , необходимо определить скорость реакции при двух значениях температуры, отличающихся на величину  $\Delta T$ :

$$\frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^x, \quad (6.8)$$

где  $x = \Delta T/10$ .

Строго обоснованную зависимость скорости химической реакции от температуры можно найти исходя из уравнения изохоры или изобары реакции. Эта зависимость получила название *уравнения Аррениуса* и в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{\text{акт}}}{R \cdot T^2}, \quad (6.9)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  
 $E_{\text{акт}}$  — энергия активации химической реакции.

Обычно в реакцию вступает незначительная часть сталкивающихся молекул, которые движутся достаточно быстро и обладают той минимальной энергией (энергией активации  $E_{\text{акт}}$ ), которая необходима, чтобы реакция могла произойти. *Энергия активации представляет собой минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул (при данной температуре), которым должны обладать молекулы, чтобы между ними в результате столкновения произошло химическое взаимодействие.* Согласно теории активных соударений энергия активации есть разность между средней энергией активных соударений и средней энергией всех соударений.

Интегрированием уравнение Аррениуса приводят к виду

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right)}, \quad (6.10)$$

где  $k_0 = \exp(A)$  — предэкспоненциальный множитель.

Выражение (6.10) позволяет вычислить энергию активации химической реакции по экспериментальным данным для констант скоростей при двух температурах  $T_2 > T_1$ :

$$E_{\text{акт.}}^{\text{эксп.}} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Изменение потенциальной энергии взаимодействующих частиц можно представить в виде диаграммы, представленной на рисунке 6.2.

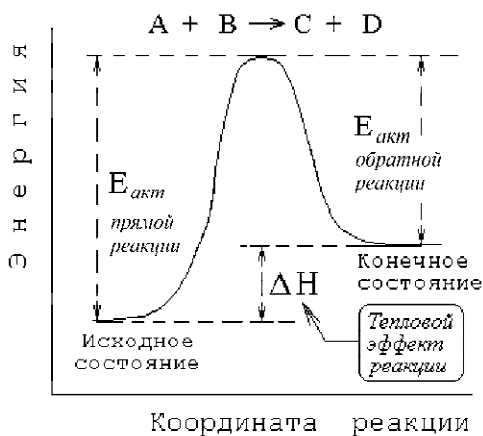


Рис. 6.2

Энергетическая диаграмма реакции

## 6.4. Кинетика каталитических процессов

Если химическая реакция термодинамически возможна ( $\Delta G < 0$ ), а повышение температуры для увеличения ее скорости нежелательно (например, когда реакция экзотермическая или когда при высокой температуре вещества становятся неустойчивыми), то для ускорения реакции можно применять катализатор.

*Катализаторами называют вещества, которые увеличивают скорость реакции, но не входят в состав ее продуктов.* Явление увеличения скорости реакции при действии катализатора называется катализом. Противоположными свойствами обладают *ингибиторы*, введение которых замедляет реакцию.

Сущность действия катализатора заключается в уменьшении энергии активации химической реакции. Так, применение платинового катализатора уменьшает энергию активации разложения пероксида водорода с 75 до 52,2 кДж/моль, а энергию активации окисления диоксида серы — с 250 до 62,7 кДж/моль.

Различают катализ гомогенный и гетерогенный. Гомогенным называют катализ, в котором катализатор находится в том же агрегатном состоянии, что и реагирующие вещества.

**Пример.** При взаимодействии веществ в системе, содержащей NO, O<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>, будут протекать одновременно две реакции:

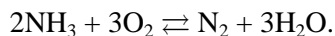


Из-за высокой энергии активации SO<sub>2</sub> непосредственно не взаимодействует с O<sub>2</sub>, но введение NO, который выполняет роль катализатора, делает это взаимодействие возможным. Данная реакция положена в основу нитрозного способа получения серной кислоты.

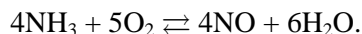
Гетерогенным называют катализ, в котором катализатор находится в другом агрегатном состоянии, чем прочие реагенты химической реакции. Реакцию окисления диоксида серы диоксидом азота можно проводить и в присутствии платинового катализатора. Применение катализатора в твердом состоянии является более удобным с технологической точки зрения. Чаще катализатор изготавливают в виде сетки для увеличения площади соприкосновения реагирующих на нем газообразных или жидких веществ.

Катализатор не только изменяет скорость прямой и обратной реакций, но и может изменять направление протекания химического процесса.

**Пример.** Окисление аммиака кислородом воздуха при высоких температурах без катализатора приводит к образованию азота:



В присутствии катализатора ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) окисление проходит до оксида азота (II):



Эта реакция положена в основу современного промышленного способа получения азотной кислоты.

## 6.5. Кинетика обратимых и необратимых реакций. Константа равновесия

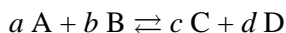
В химической кинетике *обратимыми* называют реакции, протекающие одновременно и независимо в двух направлениях — прямом и обратном, но с различными скоростями.

Почти все химические реакции являются кинетически обратимыми или двусторонними, однако при определённых условиях для некоторых из них возможно протекание только в одном направлении до практически полного превращения исходных веществ. Такие реакции называются *необратимыми*, обычно это такие реакции, в которых один или более продуктов взаимодействия выводится из реакционной сферы (например, выпадает в осадок или выделяется в виде газа). Необратимыми являются процессы, сопровождающиеся разложением с выделением газов (и часто взрывом):



В начальный период времени почти все реакции можно считать практически необратимыми, поскольку скорость прямой реакции имеет максимальную величину, во много раз превосходящую скорость обратной реакции, которая в это время минимальна.

Для обратимой реакции вида (6.1)



через некоторое время после начала реакции скорости прямого

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

и обратного процессов

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_C^{n_c} \cdot C_D^{n_d}$$

выравниваются:

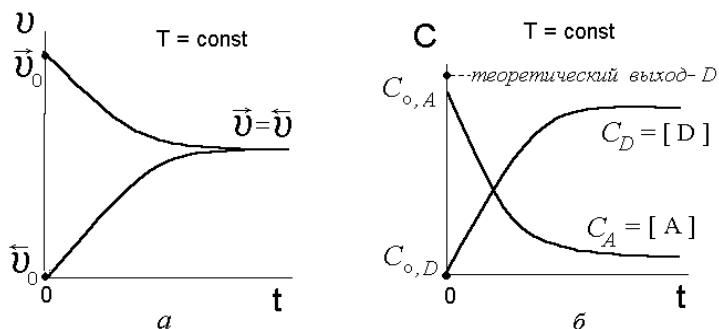
$$\bar{v} = \bar{v}, \quad (6.11)$$

а концентрации участников реакции достигают своих равновесных значений. Равновесные концентрации реагирующих веществ условно обозначают при помощи квадратных скобок, внутри которых указывают формулу вещества:

$$(C_A)_{\text{равн.}} = [A]; \quad (C_B)_{\text{равн.}} = [B], \\ (C_C)_{\text{равн.}} = [C]; \quad (C_D)_{\text{равн.}} = [D].$$

Состояние, в котором скорости прямого и обратного процессов равны, называется *химическим равновесием*. Чтобы подчеркнуть, что данная химическая реакция рассматривается в состоянии равновесия, для разделения левой и правой частей химического уравнения используется условное обозначение — « $\rightleftharpoons$ ».

На рисунке 6.3 показано, что в состоянии химического равновесия концентрации исходных веществ достигают своих наименьших величин, а продуктов реакции — наибольших. Состояние химического равновесия является пределом протекания обратимой химической реакции в заданных условиях. Поэтому из-за равновесия выход продукта реакции меньше теоретически ожидаемого ( $\eta < 100\%$ ). Кроме того, состояние равновесия препятствует стопроцентному превращению исходных веществ в продукты реакции.



**Рис. 6.3**

*Кинетическая зависимость скоростей прямой и обратной реакций (а) и концентраций реагирующих веществ (б)*

Динамический характер химического равновесия обуславливает его подвижность, зависимость от внешних воздействий. Если внешним воздействием является изменение концентраций (в том числе изменение давления за счет изменения объема), то константа равновесия остается постоянной. Если в системе изменяется температура, то это влияет на величину константы реакции.

Количественно соотношение между равновесными концентрациями реагентов (глубина протекания реакции) характеризуется величиной константы равновесия  $K$ :



$$\bar{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \bar{k} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

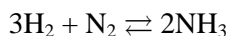
$$K = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (6.12)$$

Константа равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Величины констант равновесия для различных реакций определяются путем термодинамических расчетов и приводятся в справочниках.

Влияние параметров состояния (концентрации реагентов, температуры, давления) на химическое равновесие в качественной форме описывается *принципом Ле Шателье*, который можно сформулировать следующим образом:

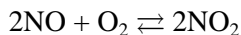
**Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие (например, изменяется концентрация веществ, температура, давление и т. п.), то в системе происходит усиление того процесса, протекание которого ослабляет оказываемое воздействие.**

**Пример.** В равновесной химической системе



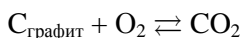
увеличили концентрацию водорода. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится в сторону образования аммиака, концентрации водорода и азота при этом уменьшатся.

**Пример.** При уменьшении давления в системе



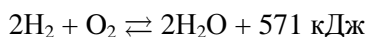
равновесие сместится влево, поскольку исходные вещества занимают больший объем, чем продукты реакции, переход части  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  увеличит давление в системе.

**Пример.** При увеличении давления в системе



равновесие практически не сместится, поскольку для гетерогенных реакций изменение давления повлияет только на газообразные вещества, а в данной реакции их объемы слева и справа в реакции равны.

**Пример.** При увеличении температуры в системе



произойдет смещение равновесия влево. Так как процесс разложения воды эндотермический, то смещение влево снизит температуру реакционной смеси.

## 7. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 7.1. Основные понятия теории растворов

*Растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов (составных частей), а также продуктов их взаимодействия.*

Всякий раствор состоит из растворителя и растворенных веществ. Растворитель является средой, в которой частицы растворенных веществ (молекулы, атомы, ионы) равномерно распределены среди частиц растворителя. Между частицами в растворе происходит физическое и химическое взаимодействие.

*Растворителем* обычно называют то из веществ, которое в процессе приготовления раствора не изменяет своего агрегатного состояния. Понятно, что такое деление является условным, особенно для веществ, смешивающихся в любых соотношениях (газовые смеси, вода/ацетон, золото/серебро). В том случае, когда и исходные вещества, и полученный раствор находятся в одинаковых агрегатных состояниях, растворителем считают тот компонент, которого в растворе по количеству больше.

В зависимости от агрегатного состояния, растворы могут быть — жидкими, твердыми или газообразными. Например, воздух можно рассматривать как раствор кислорода и некоторых других газов в азоте. Морская вода — это жидкий раствор различных солей в воде. Металлические сплавы — твердые растворы одних металлов в других.

Вследствие высокой однородности растворы схожи с химическими соединениями. Растворение многих веществ в жидкостях сопровождается выделением или поглощением тепла, что указывает на происходящее при этом химическое взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества. Однако в отличие от химических соединений состав растворов не является постоянным и может изменяться в широких пределах. Известно также, что при образовании химических соединений исходные вещества теряют присущие им свойства, в то время как в свойствах растворов часто обнаруживаются свойства составляющих их компонентов. Поэтому растворы занимают как бы промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями.

Способность индивидуальных веществ к образованию растворов выражена в различной степени. Одни вещества неограниченно растворяются друг в друге (как, например, вода и спирт), другие — лишь в ограниченных количествах (например, поваренная соль в воде).

*Раствор (в жидком состоянии), в котором при данной температуре достигнуто максимально возможное содержание растворённого вещества, называется насыщенным.* Дальнейшее прибавление растворённого вещества приводит к образованию осадка и установлению равновесия между веществом в жидкой фазе (растворе) и твёрдой (осадке). Раствор, в котором еще возможно растворение некоторого количества данного вещества, называется *ненасыщенным*.

Количественно растворимость вещества в данном растворителе характеризуется отношением массы этого вещества, образующей насыщенный (при данной температуре) раствор, к определённой массе или объёму растворителя.

Растворимость веществ в жидкостях зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления. Причины различной растворимости веществ окончательно пока не выяснены, хотя их связывают с характером взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества. Например, известно, что молекулярные кристаллы, структурными единицами которых являются молекулы с ковалентным неполярным типом связи (сера и др.), практически нерастворимы в воде, так как энергия разрушения кристаллической решётки настолько велика, что не может быть компенсирована теплотой сольватации, которая очень мала.

Ещё до обоснования теории растворов опытным путем было установлено правило, согласно которому подобное растворяется в подобном. Так, многие вещества с ионным (соли, щелочи) или полярным (спирты, альдегиды) типом связи обычно хорошо растворимы в полярных растворителях, например в воде. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. По мере увеличения числа атомов в углеводородном радикале полярность связи О–Н в молекуле R–ОН уменьшается и растворимость спиртов в воде и воды в спиртах понижается. Наоборот, растворимость кислорода в бензоле на порядок выше, чем в воде, поскольку их молекулы ( $O_2$  и  $C_6H_6$ ) неполярны. Вместе с тем, например, аммиак, молекулы которого полярны, намного лучше растворяется в воде, чем в неполярных органических растворителях.

По растворимости веществ получен большой экспериментальный материал, который приводится в специальных справочниках.

Для подавляющего большинства твердых тел растворимость в воде увеличивается с повышением температуры. Если раствор, насыщенный при нагревании, осторожно охладить до комнатной температуры так, чтобы не выделялись кристаллы соли, то образуется *перенасыщенный раствор*. Таким образом, *перенасыщенным называется раствор, в котором при данной температуре содержится большее количество растворённого вещества, чем возможно в насыщенном растворе*. Перенасыщенный раствор нестабилен, и при изменении условий (например, при энергичном встряхивании или внесении кристаллика соли-затравки для кристаллизации) образуется насыщенный раствор и осадок кристаллов соли.

В отличие от большинства твердых тел растворимость газов в воде с повышением температуры уменьшается, что обусловлено непрочностью связи между молекулами растворённого газа и растворителя.

Другой важной закономерностью, описывающей растворимость газов в жидкостях, является *закон Генри*: растворимость газа прямо пропорциональна его давлению над жидкостью. Эта закономерность выражается формулой

$$X = k \cdot P,$$

где  $X$  — мольная доля растворённого вещества в растворе,  $P$  — давление газа,  $k$  — константа, зависящая от природы газа и растворителя.

## 7.2. Способы выражения состава раствора

Свойства растворов зависят от их качественного и количественного состава. Количественно состав выражается величиной концентрации растворенного вещества в растворе, которая является одной из его важнейших характеристик.

*Концентрация показывает, какое количество (в молях или граммах) растворенного вещества содержится в единице массы или объёма раствора или растворителя.*

Массовая доля растворенного вещества  $B$  равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора и условно обозначается  $\omega(B)$ . Величина  $\omega(B)$  может выражаться в долях единицы или в процентах:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m} \cdot 100\% = \frac{m(B)}{V \cdot \rho} \cdot 100\%, \quad (7.1)$$

где  $m(B)$  — масса растворенного вещества  $B$ ,  $m$ ,  $V$ ,  $\rho$  — масса, объём и плотность раствора соответственно.

Если известны объём раствора  $V$  (мл) и его плотность  $\rho$  (г/мл), то выражение (7.1) принимает вид:

$$m(B) = V \cdot \rho \cdot \frac{\omega(B)}{100\%}. \quad (7.2)$$

Молярная концентрация растворённого вещества  $B$  в растворе условно обозначается буквами  $C_B$  и представляет собой отношение количества вещества  $B$  ( $n_B$ , моль) к объёму раствора:

$$C_B = n_B/V = m_B/(M_B \cdot V),$$

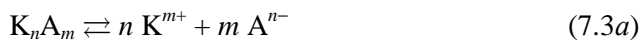
где  $M_B$  — молярная масса растворенного вещества  $B$ , г/моль. В химических лабораториях объём раствора измеряют в литрах, а в качестве единицы измерения молярной концентрации используется моль-на-литр (моль/л).

## 7.3. Растворы электролитов

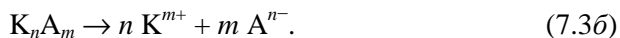
*Электролитами называют вещества, в которых (в твёрдом, расплавленном или растворённом виде) в сколько-нибудь заметных концентрациях имеются ионы, способные перемещаться в электрическом поле и служить носителями электрического тока.* Поскольку в этих веществах электрический ток переносится за счет миграции ионов, электролиты называют проводниками второго рода.

Появление заряженных частиц в водных растворах может происходить в результате распада молекул электролита на ионы, имеющие положительные и отрицательные электрические заряды. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*. Теория электролитической диссоциации разработана в 1887 г. С. Аррениусом и получила свое развитие в трудах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского на основе гидратной теории растворения Д. И. Менделеева.

Процесс диссоциации для слабых и сильных электролитов в упрощенной форме описывается соответственно уравнениями вида



или



Положительно заряженные ионы ( $K^{m+}$ ) называются катионами, а отрицательно заряженные ( $A^{n-}$ ) — анионами.

Катионами являются ионы металлов, водорода  $H^+$  ( $H_3O^+$ ), аммония  $NH_4^+$ , а анионами — гидроксид-ионы ( $OH^-$ ) и ионы, представляющие собой кислотные остатки. Величина заряда иона численно равна сумме степеней окисления всех атомов кислотного остатка. Согласно (7.3a) и (7.3б) число положительных зарядов равно числу отрицательных, поэтому раствор в целом остается электронеутральным.

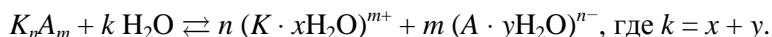
К настоящему времени получены многочисленные экспериментальные данные, доказывающие существование ионов.

Исследования показали, что электролитической диссоциации подвержены только вещества с сильно полярной или ионной связью (например, соли, кислоты, основания) и только в полярных растворителях.

Диссоциация молекул электролита на ионы происходит в результате электростатического взаимодействия между полярными молекулами растворенного вещества и растворителя. Образовавшиеся вследствие диссоциации ионы переходят в раствор и окружаются молекулами полярного растворителя — воды в водных растворах. *Явление, заключающееся во взаимодействии ионов с молекулами воды, называют гидратацией, а с другим растворителем — сольватацией.* В результате гидратации вокруг иона образуется *гидратная оболочка*. Гидратация является экзотермическим процессом, поскольку образуются новые связи между растворенным веществом и растворителем. Тепловой эффект, сопровождающий гидратацию ионов и называемый *теплотой гидратации*, по величине сравним с тепловыми эффектами химических реакций и служит источником энергии, необходимой для распада электролита. Образование гидратных оболочек уменьшает электростатическое взаимодействие между ионами в растворе.

Характер взаимодействия между электрическими зарядами в растворе существенно зависит от величины диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ), которая, как известно, показывает, во сколько раз сила этого взаимодействия в данной среде меньше, чем в вакууме. Для воды относительная диэлектрическая проницаемость равна  $\epsilon \approx 80$ , то есть в водной среде электростатическое взаимодействие ослабляется примерно в 80 раз. Поэтому для распада электролита на ионы оказывается достаточно энергии гидратации.

С учетом гидратации ионов уравнения электролитической диссоциации, подобные (7.3a, б), правильнее было бы записывать в виде:



Но поскольку число молекул воды, входящих в состав гидратированных ионов, часто неизвестно, то уравнения диссоциации электролитов обычно записывают в упрощенном виде. Гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

По своей способности к диссоциации электролиты условно подразделяются на *сильные* и *слабые*.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело и существуют только в виде ионов. Для описания этой ситуации в уравнениях вида (7.3б) применяют символ  $\rightarrow$  или знак равенства (=).

***К сильным электролитам относятся:***

- почти все соли;
- *сильные кислоты*: ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_4$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HMnO}_4$ );
- *сильные основания*: гидроксиды щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов.

В растворах слабых электролитов лишь незначительная часть молекул распадается на ионы, это обстоятельство подчеркивается использованием комбинации символов  $\rightleftharpoons$  в уравнениях электролитической диссоциации вида (7.3а).

***К слабым электролитам относятся:***

- *слабые кислоты*: угольная  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , фосфорная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , плавиковая  $\text{HF}$ , уксусная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и большинство органических кислот, синильная  $\text{HCN}$ , азотистая  $\text{HNO}_2$ , сернистая  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , кремниевая  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , сероводородная  $\text{H}_2\text{S}$ , хлористая  $\text{HClO}_2$  и хлорноватистая  $\text{HClO}$ , бромистая  $\text{HBrO}_2$  и бромноватистая  $\text{HBrO}$  и др.;
- *слабые основания*: все, кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — слабые электролиты), гидроксид аммония, органические амины;
- *некоторые соли*, например  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ;
- вода.

## 7.4. Равновесия в растворах электролитов

**Понятие о степени диссоциации.** В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между продуктами диссоциации (ионами) и недиссоциированными молекулами. Например, в растворе уксусной кислоты такое равновесие можно изобразить уравнением



Состояние подвижного (динамического) химического равновесия характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций (*диссоциации* и *ассоциации*).

Количественно распад молекул электролита на ионы характеризуется *степенью диссоциации*

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_0} = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_0} = \frac{C_{\text{дисс}}}{C}, \quad (7.4)$$

где  $N_{\text{дисс}}$ ,  $n_{\text{дисс}}$ ,  $C_{\text{дисс}}$  — соответственно число молекул, количество вещества (в моль) и молярная концентрация (количество вещества в единице объема раствора в моль/л) электролита, распавшегося на ионы;

$N_0$ ,  $n_0$ ,  $C$  — общее число молекул, количество вещества (в моль) и молярная концентрация (количество вещества в единице объема раствора в моль/л) электролита в растворе.

*Степень диссоциации зависит от многих факторов:* природы электролита и растворителя, температуры, концентрации.

При уменьшении концентрации электролита степень диссоциации электролита возрастает. В бесконечно разбавленном растворе степень диссоциации слабого электролита практически равна 100%, то есть деление электролитов на сильные и слабые теряет изначальный смысл.

Добавление в раствор слабого электролита ионов, одноименных продуктам диссоциации, приводит к сдвигу равновесия влево в соответствии с принципом Ле Шателье. Например, прибавление к раствору уксусной кислоты ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ведет к повышению концентрации ацетат-ионов в растворе. В результате равновесие сдвигается в направлении образования недиссоциированных молекул уксусной кислоты и, следовательно, степень диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в растворе уменьшается.

Количественно соотношение равновесных концентраций продуктов ионного распада и недиссоциированных молекул характеризуется величиной константы равновесия, которая называется константой диссоциации ( $K_{\text{дисс}}$ ), например в случае уксусной кислоты:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Значения константы диссоциации определяются исходя из термодинамических свойств веществ и приводятся в справочниках. Зная величины констант диссоциации и концентрацию слабого электролита в растворе, можно рассчитать равновесные концентрации ионов и недиссоциированных молекул (например, ионов водорода  $[\text{H}^+]$ , цианид-ионов  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  и молекул  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  в растворе кислоты). Для расчетов используется величина степени диссоциации (7.4). Тогда равновесная концентрация недиссоциированных молекул в растворе кислоты равна

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - C_{\text{дисс}} = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Равновесные концентрации ионов водорода и ацетат-ионов согласно уравнению электролитической диссоциации равны

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \alpha \cdot C.$$

Тогда, подставив в выражение для константы равновесия величины равновесных концентраций, выраженные через степень диссоциации и общую концентрацию электролита, получим

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C - \alpha \cdot C},$$

а после упрощения придём к выражению, называемому **законом разбавления Оствальда**:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}.$$

Если степень диссоциации электролита намного меньше единицы  $\alpha \ll 1$ , то закон разбавления Оствальда можно представить в виде:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 \cdot C.$$

Отсюда степень диссоциации:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{C}}. \quad (7.5)$$

Таким образом, закон разбавления можно сформулировать следующим образом: **при уменьшении концентрации раствора слабого электролита степень диссоциации растёт, достигая значения  $\alpha = 1$  при бесконечном разбавлении ( $C \rightarrow 0$ )**. Следовательно, в бесконечно разбавленном растворе стирается различие между понятиями сильного и слабого электролита.

Если  $\alpha > 0,01$ , то для определения степени диссоциации выражение для закона разбавления преобразуют к виду:

$$\alpha^2 + \alpha K_{\text{дисс}} / C - K_{\text{дисс}} / C = 0.$$

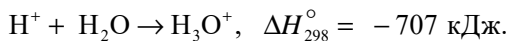
Решив это квадратное уравнение, выбираем корень, удовлетворяющий условию  $0 < \alpha < 1$ .

### **Ионное произведение воды. Водородный и гидроксидный показатели.**

Экспериментально показано, что химически чистая вода сама по себе является слабым электролитом. В результате межмолекулярного взаимодействия очень незначительная часть молекул воды диссоциирует с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов по схеме:

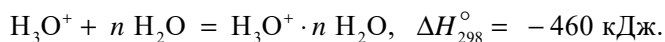


Ион водорода  $\text{H}^+$  является, по существу, элементарной частицей (протоном) с размерами во много раз меньшими, чем у атома этого химического элемента. Вследствие малых размеров при относительно огромном заряде (+1) изолированный протон взаимодействует с электронными оболочками полярных молекул воды с образованием иона гидроксония:



Кроме ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  возможно образование более сложных ионов:  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  и  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ .

Гидратация иона гидроксония также характеризуется большим экзотермическим эффектом:

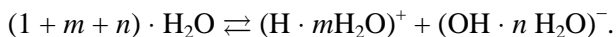




Гидроксид-ион взаимодействует с водой в соответствии с уравнением



Учитывая гидратацию ионов, диссоциацию воды следовало бы изобразить в виде



В учебной литературе, однако, диссоциацию воды описывают упрощенным уравнением. При этом символы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  используют для обозначения гидратированных продуктов ионного распада воды.

Соотношение равновесных концентраций продуктов ионного распада и недиссоциированных молекул воды определяется из величины термодинамической константы равновесия ( $K_{\text{дисс}}$ ). В соответствии с законом действующих масс взаимосвязь указанных величин имеет вид

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

где  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$  — равновесные концентрации ионов водорода (гидроксония), гидроксид-ионов и недиссоциированных молекул воды.

Термодинамические расчеты показывают, что распаду на ионы подвержена лишь ничтожная часть молекул воды. Поэтому можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированных молекул практически равна общей концентрации, т. е.

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_{\text{H}_2\text{O}} = (1000 \text{ г/л}) / (18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л}$$

и, следовательно,

$$K_{\text{дисс}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{дисс}} \cdot 55,56 = K_w,$$

где  $K_w$  — константа, названная *ионным произведением воды*.

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = f(T). \quad (7.6)$$

*Ионное произведение воды зависит только от температуры*, поскольку константа равновесия  $K_{\text{дисс}}$  является лишь функцией температуры. При температуре 25°C константа  $K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$  и ионное произведение равно

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Согласно справочным данным, с ростом температуры ионное произведение воды увеличивается, с понижением — уменьшается. Для приближенных расчетов, относящихся к комнатной температуре (20÷25°C), обычно принимают

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}. \quad (7.7)$$

Ионное произведение воды является одной из важнейших характеристик водных растворов, величина которой зависит только от температуры. Зная  $K_w$ , можно определить концентрацию ионов водорода (гидроксония) при известной концентрации гидроксид-ионов, и наоборот.

Поскольку в чистой воде равновесные концентрации ионов одинаковы, то

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}, \text{ моль/л.}$$

Если в водном растворе концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны, то такой раствор называют *нейтральным*.

В том случае, если  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, т. е. когда  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , то говорят, что раствор имеет *кислую реакцию среды*, и, наоборот, если  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л, т. е.  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ , *среда — щелочная*.

Для количественной характеристики реакции среды датский физикохимик С. Сёренсен (1909 г.) ввёл понятие *водородного показателя*, который условно обозначается символами рН.

Величина водородного показателя равна отрицательному значению десятичного логарифма от равновесной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (7.8)$$

В выражении (7.8) концентрация выражена в моль/л.

По аналогии с (7.8) выражают концентрацию гидроксид-ионов, используя понятие «гидроксидный показатель»

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (7.9)$$

Логарифмируя (7.7), получим

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (7.10)$$

Таким образом, водородный показатель в нейтральном растворе при 25°C будет равен семи ( $\text{pH} = 7$ ), в кислом —  $\text{pH} < 7$ , в щелочном  $\text{pH} > 7$ .

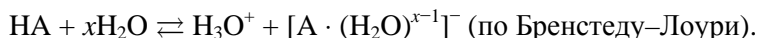
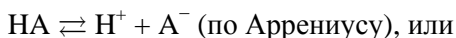
## 7.5. Представления о кислотах и основаниях с позиций теории электролитической диссоциации

Понятия «*кислота*» и «*основание*» характеризуют два противоположных по свойствам класса соединений. Согласно представлениям Аррениуса,

*Кислота — это электролит, который при диссоциации высвобождает ионы водорода ( $\text{H}^+$ ).*

Данное определение кислоты совпадает и с выдвинутой Бренстедом и Лоури в 1923 г. протолитической теорией, согласно которой кислота рассматривается во взаимодействии с протон-содержащим растворителем и в процессе этого взаимодействия высвобождает протон.

Такое представление до сих пор лежит в основе химической классификации кислот, поэтому с этих позиций в общем виде диссоциацию кислот можно представить уравнениями вида:



Например, без учета гидратации



т. е. кислоты являются источником ионов водорода  $\text{H}^+$ .

Основания содержат группировки, в составе которых атомы металла связаны с  $\text{OH}$ -группами. В водных растворах основания диссоциируют с образованием ионов  $\text{OH}^-$  и катионов металла, например



то есть основания являются источниками  $\text{OH}^-$ -ионов. Следовательно:

*Основания — это электролиты, которые при диссоциации высвобождают гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ) (по теории Аррениуса), или присоединяют протон (по теории Бренстеда-Лоури).*

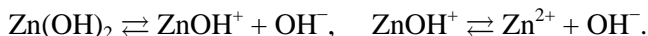
Благодаря наличию гидроксид-ионов в растворе основания вступают во взаимодействие с кислотами (*реакция нейтрализации*), изменяют окраску индикаторов. Свойства кислот определяются наличием в растворе ионов водорода, поэтому реакция нейтрализации сводится к взаимодействию между ионами



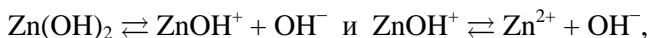
Тип диссоциации (ионизации) гидроксидов металлов с общей формулой  $\text{M}(\text{OH})_n$  зависит от прочности и полярности связей  $\text{M}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$ .

Связь металл–кислород в группировке атомов  $\text{M}-\text{OH}$  тем прочнее, чем больше заряд иона металла  $M$  и чем меньше его радиус. Поэтому сила оснований, образуемых элементами в пределах одного и того же периода, уменьшается с возрастанием порядкового номера. Если один и тот же элемент образует несколько оснований ( $\text{CuOH}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), то с увеличением степени окисления металла значение  $\alpha$  уменьшается. Поэтому у  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , как основания, степень диссоциации больше, чем у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

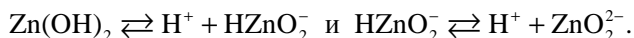
Для оснований, содержащих две или более  $\text{OH}$ -группы, характерна ступенчатая диссоциация:



Амфотерные гидроксиды в зависимости от природы партнера по реакции (кислота или основание) могут диссоциировать по типу либо оснований:



либо кислот:



Представленная схема указывает на то, что в присутствии избытка ионов  $\text{H}^+$  гидроксид цинка в растворе будет вести себя как типичное основание; в присутствии же избытка ионов  $\text{OH}^-$  — как кислота, поэтому для гидроксида цинка во втором случае справедлива формула  $\text{H}_2\text{ZnO}_2$ .

Кроме гидроксида цинка к амфотерным электролитам (амфолитам) относятся:  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и некоторые другие (см. раздел 4).

Определения кислот и оснований с позиций электролитической диссоциации ограничены их применимостью только к водным растворам электролитов.

Для сравнения силы кислот можно воспользоваться теорией Косселя, которая оценивает взаимодействие протона с кислотным остатком с точки зрения кулоновского взаимодействия зарядов. Согласно закону Кулона, *сила взаимодействия прямо пропорциональна величинам зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними*:

$$E = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}.$$

Тогда в ряду кислот  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  сила кислот возрастает, поскольку из-за увеличения радиуса галогенид-иона возрастает длина связи, а значит, и расстояние между притягивающимися протоном и кислотным остатком.

В ряду кислот  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$  сила кислот также возрастает, что связано с увеличением заряда хлора в соединении. В хлорной кислоте этот заряд равен +7, что вызывает максимальное выталкивание протона из молекулы кислоты.

## 7.6. Вычисление концентраций ионов и pH в растворах кислот и оснований

Для сильных электролитов, диссоциация которых протекает практически необратимо, концентрации ионов в разбавленных растворах можно приблизительно рассчитать непосредственно через концентрации:



При высоких концентрациях в растворах сильных электролитов следует учитывать так называемую ионную силу раствора, отражающую взаимное влияние ионов. В таком случае расчеты носят более сложный характер.

Константа диссоциации слабого электролита является мерой его относительной силы. Так, из сопоставления констант диссоциации слабых кислот, например  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{HCN}$ , которые равны соответственно  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-5}$  и  $6,2 \cdot 10^{-10}$ , видно, что их относительная сила уменьшается от  $\text{HNO}_2$  к  $\text{HCN}$ .

Концентрацию ионов  $[\text{H}^+]$  (и равные ей концентрации соответствующих анионов) в растворах одноосновных кислот в зависимости от их концентрации можно вычислить, видоизменив приближенное выражение (считая, что  $c - c \cdot \alpha \approx c$ ):

$$K = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C},$$

откуда:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C}, \quad (7.11)$$

где  $K$  — константа диссоциации слабой кислоты.

При использовании формулы (7.11) необходимо учитывать, что она приводит к удовлетворительным результатам только в тех случаях, когда электролит разбавлен до известного предела. В сильно разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации  $\alpha$  может достигнуть такого значения, пренебрежение которым приведет к относительно большой погрешности в вычислениях.

Предварительный выбор формул для вычисления  $\alpha$  и  $[\text{H}^+]$  можно сделать, исходя из следующих соображений.

Если

$$\frac{C}{K} \leq 1 \cdot 10^{-2}, \text{ или } \frac{C}{K} \geq 100,$$

т. е. концентрация слабого электролита приблизительно в 100 или более раз больше его константы диссоциации, то формулой (7.11) можно пользоваться для вычисления  $\alpha$  и  $[H^+]$ . При невыполнении этого условия проводят более точное вычисление через квадратное уравнение:

$$[H^+]^2 + K \cdot [H^+] - K \cdot C = 0. \quad (7.12)$$

В случае сильных и слабых оснований расчеты проводят, вычисляя концентрацию  $[OH^-]$ , исходя из тех же соображений, что и для сильных и слабых кислот.

### Пример.

Вычислить рН в 0,2 М растворе гидроксида аммония. Концентрация ионов  $OH^-$  в гидроксиде аммония ( $K_{основания} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ) может быть вычислена из соотношения:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{основания} \cdot C} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л.}$$

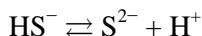
Гидроксидный показатель рОН равен:  $pOH = -\lg(1,88 \cdot 10^{-3}) = 2,73$ .

Так как

$$pH + pOH = 14; \quad pH = 14 - pOH = 14 - 2,73 = 11,27.$$

### Равновесия в растворах многоосновных кислот

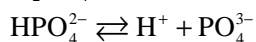
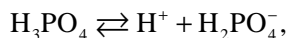
В растворах многоосновных кислот устанавливается несколько равновесий, каждое из которых отвечает определенной ступени диссоциации многоосновной кислоты и характеризуется соответствующей константой. Так, первая и вторая ступени диссоциации сероводородной кислоты



характеризуются первой ( $K_1$ ) и второй ( $K_2$ ) константами диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Трем ступеням диссоциации ортофосфорной кислоты



соответствуют три константы диссоциации:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,6 \cdot 10^{-3}, \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,2 \cdot 10^{-13}.$$

Из приведенных данных видно, что самая большая величина константы соответствует первой ступени диссоциации, следовательно, для приближенного сопоставления относительной силы многоосновных кислот можно руководствоваться значениями первых констант диссоциации  $K_1$ . Так, фосфорная кислота сильнее угольной ( $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ), а угольная сильнее сероводородной ( $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ ). Вторая ступень диссоциации многоосновной кислоты протекает в значительно меньшей мере, чем первая:  $K_1 \ll K_2$ . То есть можно пренебречь ионами водорода, образующимися по второй и третьей ступеням диссоциации кислоты. Такое положение справедливо для подавляющего большинства многоосновных кислот, что дает возможность приближенно, а иногда и достаточно точно оценить концентрацию каждого из ионов в растворах этих кислот.

**Пример.** Вычислить концентрации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в 0,1 М растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Значения констант  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  приведены выше. На основе первой ступени диссоциации



и пренебрегая последующими ступенями, можно принять, что  $[\text{H}^+] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ . Учитывая, что в этом случае отношение

$$\frac{C}{K} = \frac{0,1}{7,6 \cdot 10^{-3}} < 100,$$

то расчет следует вести по более точной формуле (7.12)

$$[\text{H}^+]^2 + K \cdot [\text{H}^+] - K \cdot C = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}^+] &= \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4 \cdot K \cdot C}}{2} = \\ &= \frac{-7,6 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,6 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}}{2} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Концентрация ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  определяется по значению  $K_2$ :

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,2 \cdot 10^{-8}.$$

Для вычисления концентрации ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  используется выражение  $K_3$ :

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,2 \cdot 10^{-13} \quad \text{или} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^]}.$$

Так как  $[\text{HPO}_4^{2-}] \approx K_2$ , а  $[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, находим:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_3 \cdot K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{4,2 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{2,4 \cdot 10^{-2}} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л.}$$

## 7.7. Ионные реакции в растворах электролитов

Химические реакции в водных растворах электролитов, являющиеся результатом взаимодействия между ионами и молекулами и протекающие без изменения степеней окисления элементов, называются *ионными реакциям*. Часто для этих реакций можно встретить названия «обменные реакции» или «реакции ионного обмена».

Для ответа на вопрос, возможно ли протекание ионной реакции в заданном направлении, следует руководствоваться следующим правилом:

*В растворах электролитов самопроизвольное протекание реакции ионного обмена в заданном направлении возможно, если она приведёт к образованию слабого электролита, малорастворимой соли, комплексного соединения или выделению из раствора газа.*

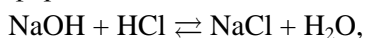
Реакции ионного обмена являются обратимыми. При заданных параметрах состоянию каждой из этих реакций соответствует определенное состояние динамического равновесия, которое смещено в ту сторону, где происходит наиболее полное (прочное) связывание ионов.

Уравнения ионных реакций в растворах электролитов следует представлять в *молекулярной* и *молекулярно-ионной* формах.

При составлении молекулярно-ионных уравнений необходимо соблюдать следующие правила:

- сильные электролиты (растворимые) следует условно изображать в виде суммы отдельных составляющих их ионов;
- слабые электролиты, малорастворимые соли (осадки) и газы — в виде молекул.

Например, уравнение реакции нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой в молекулярной форме имеет вид



а в молекулярно-ионной



Следовательно, после сокращения одинаковых частиц в левой и правой частях этого выражения *сокращенное молекулярно-ионное уравнение* примет вид



Приступая к составлению уравнений ионных реакций, **полезно запомнить**:

- все нитраты, ацетаты, соли натрия, калия и аммония хорошо растворимы в воде;
- *малорастворимые соли* в таблице растворимости обозначены как М — малорастворимые (растворимость от 10 до 0,01 г на 1000 г воды) или Н — нерастворимые (растворимость меньше 0,01 г на 1000 г воды). В справочниках такие соли представлены константами растворимости  $K_s$ .

- *Соединения, разлагающиеся с образованием газов:*  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , которые соответственно разлагаются на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и воду.

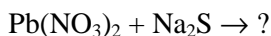
**Реакции, сопровождающиеся образованием осадков.** На растворимость малорастворимых соединений оказывает влияние ряд факторов. Рассмотрим некоторые из них.

**Влияние температуры.** Температура влияет на величину константы растворимости  $K_s$ , как и на константу любого равновесного процесса. Как правило, при увеличении температуры растворимость возрастает, что связано с разрушением кристаллической решетки твердого вещества.

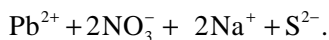
**Влияние одноименного иона.** При введении в систему, содержащую малорастворимое соединение одноименного иона в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается в сторону обратного процесса — образования осадка. Поэтому растворимость резко понижается.

**Влияние величины pH.** Соли слабых кислот растворимы в сильных кислотах, поэтому на них оказывает влияние кислотность среды. Чем более кислая среда, тем выше растворимость такой соли. На соли, образованные сильными кислотами, кислотность среды оказывает незначительное воздействие. Для малорастворимых соединений, образованных амфотерными элементами, введение щелочи сопровождается образованием растворимого гидроксокомплекса. Для таких соединений чем более щелочной является среда, тем выше его растворимость.

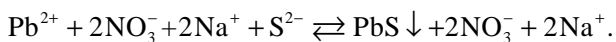
В качестве примера реакции, сопровождающейся образованием осадка, рассмотрим реакцию между нитратом свинца (II) и сульфидом натрия в водном растворе:



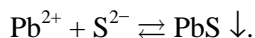
Для того чтобы решить вопрос о возможных причинах протекания реакции, необходимо записать левую часть уравнения в ионно-молекулярной форме. Так как и  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , и  $\text{Na}_2\text{S}$  хорошо растворимы в воде, имеем:



Затем проверяем, не дает ли какая-либо комбинация ионов малорастворимого соединения. Таким соединением в данном случае будет  $\text{PbS}$ . В результате получаем молекулярно-ионное уравнение:



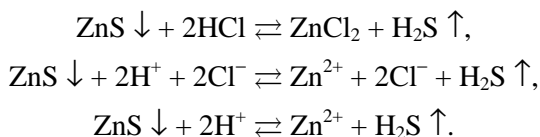
Сокращаем одноименные ионы в левой и правой частях и получаем сокращенное молекулярно-ионное уравнение, отражающее причину протекания процесса:



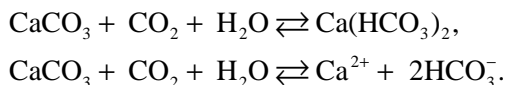
**Реакции, сопровождающиеся растворением осадков.** Для того чтобы сделать заключение о возможности растворения осадка в кислоте или основании, необходимо запомнить следующее.



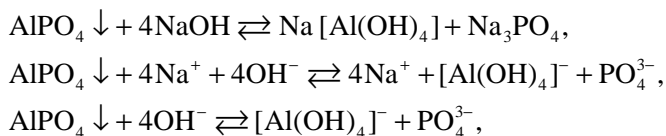
В кислотах — сильных электролитах могут растворяться малорастворимые соли, образованные слабыми кислотами. Например:



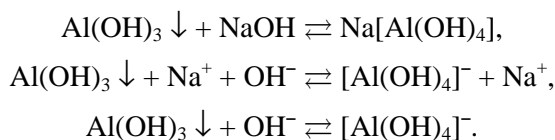
Нерастворимые соли слабых многоосновных кислот могут растворяться, превращаясь в кислые соли:



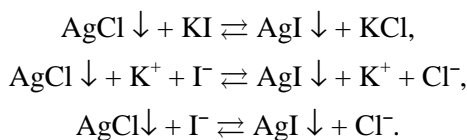
При взаимодействии с основаниями — сильными электролитами могут растворяться малорастворимые соли, образованные амфотерными металлами:



и нерастворимые основания амфотерных металлов, например

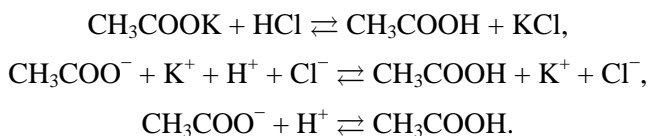


Разберем еще один пример:

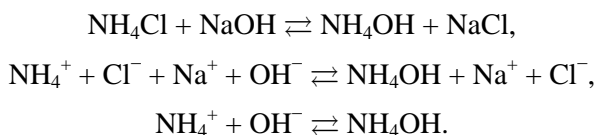


Особенность данной реакции в том, что и в правой, и в левой части уравнения есть малорастворимые вещества. Равновесие будет сильно смещено в сторону образования соединения с меньшей растворимостью, в данном случае иодида серебра.

**Реакции с образованием слабого электролита.** Причина протекания таких реакций заключается в образовании ионами исходных веществ молекул слабых электролитов:

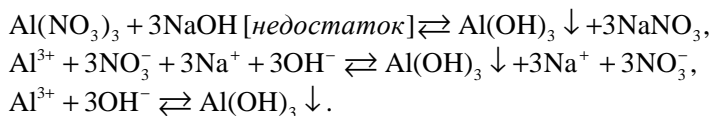


В данном случае ацетатные ионы, образовавшиеся при диссоциации ацетата калия, соединяются с протонами, которые дает соляная кислота, в молекулу уксусной кислоты — слабого электролита. Рассмотрим еще один пример:

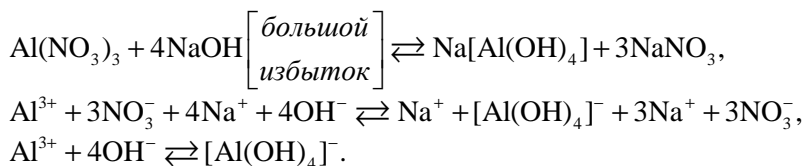


Здесь движущая сила реакции заключается в связывании катиона аммония гидроксид-ионом в молекулу гидроксида аммония.

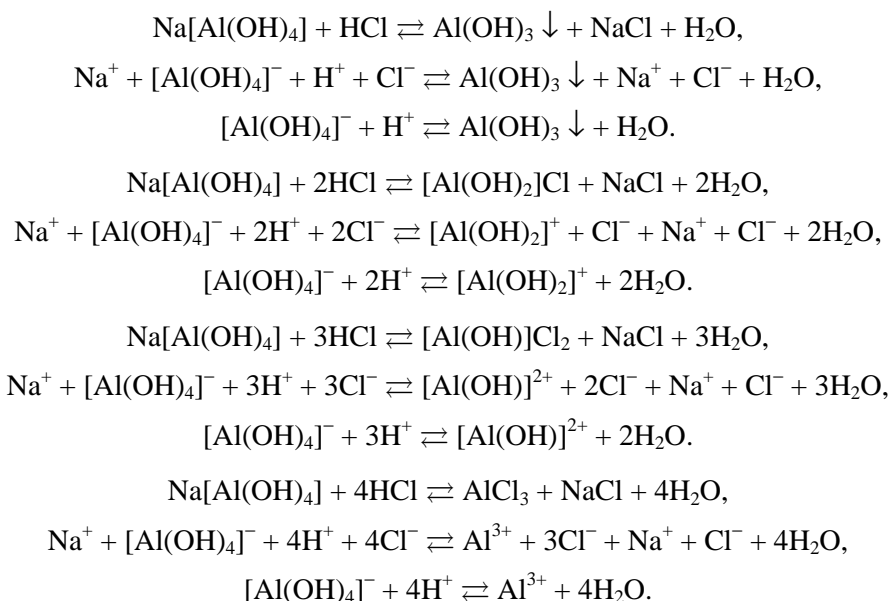
Следует обратить внимание на реакции, в которых соль амфотерного металла реагирует со щелочью. Так, например, при взаимодействии нитрата алюминия с гидроксидом натрия в случае недостатка щелочи (менее 3 моль на 1 моль соли) наблюдается образование осадка



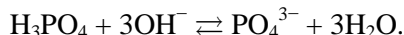
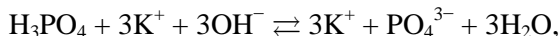
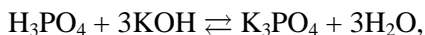
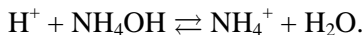
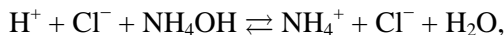
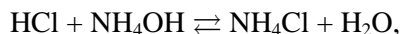
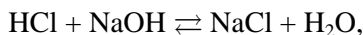
Если же на 1 моль соли в растворе приходится более 3 моль щелочи, то образовавшийся первоначально осадок гидроксида алюминия далее частично или полностью растворяется вследствие образования тетрагидроксоалюминат-иона, являющегося слабым электролитом.



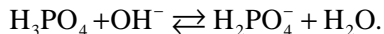
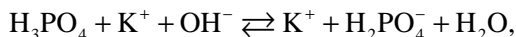
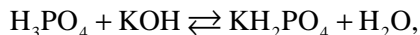
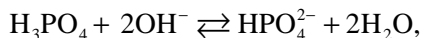
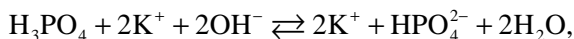
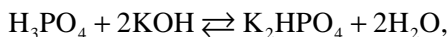
При взаимодействии сильных кислот с солями амфотерных многокислотных оснований состав продуктов реакции также может зависеть от количественных соотношений, например:



Реакции нейтрализации так же относятся к этому типу, поскольку в них образуются молекулы слабого электролита — воды. В зависимости от силы вступающих в реакцию кислот и оснований сокращенные ионные уравнения таких реакций имеют различный вид. Например:

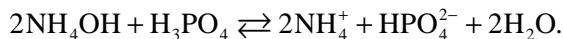
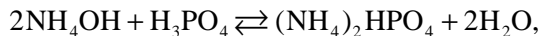


Реакция между многоосновными кислотами и щелочами может приводить к образованию кислых солей, в этом случае процесс нейтрализации не является завершенным.



Следует обратить внимание, что в этих примерах левая и правая части уравнений ионных реакций разделены стрелками  $\rightleftharpoons$ , равновесие сильно смещено вправо.

При написании реакции нейтрализации слабой многоосновной кислоты слабым основанием следует иметь в виду, что в таких процессах практически никогда не образуется средних солей, а получаются кислые соли:



## 7.8. Гидролиз солей

*Гидролиз* является разновидностью ионных реакций и представляет собой обменное взаимодействие некоторых солей с водой.

Реакция гидролиза имеет место лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся при диссоциации соли, способны образовывать с ионами — продуктами ионизации воды ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) нерастворимые, газообразные или малодиссоциированные соединения (молекулы или сложные ионы).

**Гидролизу подвергаются соли** трёх видов. Это соли, образованные:

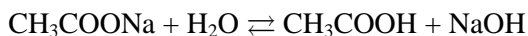
- 1) слабой кислотой и сильным основанием;
- 2) слабым основанием и сильной кислотой;
- 3) слабой кислотой и слабым основанием.

В обычных условиях **гидролизу не подвергаются** соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, при этом для раствора такой соли  $\text{pH} = 7$ .

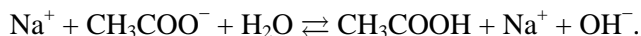
Следует обратить внимание на то, что гидролиз солей первого и второго из указанных видов протекает обратимо. После выравнивания скоростей прямого и обратного процессов (гидролиза и реакции нейтрализации), устанавливается химическое равновесие. Поэтому при написании уравнений гидролиза этих солей следует использовать символы  $\rightleftharpoons$ .

Гидролиз солей третьей группы солей в определённых условиях протекает практически необратимо, и в этом случае в уравнениях реакции можно изображать знак равенства ( $=$ ) или одну стрелку ( $\rightarrow$ ).

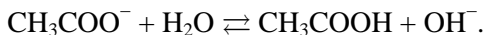
**Гидролиз солей слабых одноосновных кислот.** Рассмотрим первый случай гидролиза на примере ацетата натрия (соли слабой уксусной кислоты и сильного основания гидроксида натрия):



или в молекулярно-ионной форме:



Катионы  $\text{Na}^+$  с ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  не образуют малодиссоциированных соединений, поэтому они не принимают участия в этой реакции. Исключив катионы натрия из уравнения реакции, получим сокращенное молекулярно-ионное уравнение реакции гидролиза ацетата натрия:



Как видно из данной реакции, образуется гидроксильный ион и реакция раствора соли в результате гидролиза является щелочной ( $\text{pH} > 7$ ).

Количественно взаимодействие соли с водой характеризуется степенью гидролиза. *Степень гидролиза ( $h$ )* — это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу ( $N_{\text{гидр}}$ ), к исходному числу молекул соли в растворе ( $N$ ):

$$h = \frac{N_{\text{гидр}}}{N} \cdot 100\%.$$

Для вычисления кислотности среды в случае таких солей можно воспользоваться приближенной формулой:

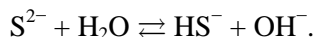
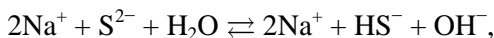
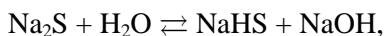
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}}, \quad (7.13)$$

где  $K_w = 10^{-14}$  — ионное произведение воды,

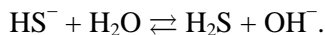
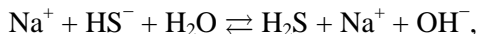
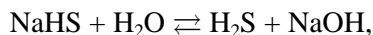
$C$  — концентрация иона, вступающего в реакцию гидролиза, моль/л,

$K_a$  — константа диссоциации слабой кислоты, образовавшей соль.

**Гидролиз солей слабых многоосновных кислот.** Гидролиз таких солей — процесс многоступенчатый, протекает через последовательный ряд стадий. Например, при гидролизе  $\text{Na}_2\text{S}$  первая ступень имеет вид:

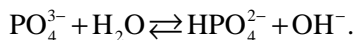
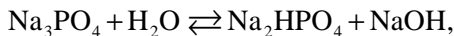


Количественно гидролиз по первой ступени можно охарактеризовать степенью гидролиза  $h_1$ . Затем в реакцию обменного взаимодействия с водой вступает гидросульфид-ион:



Степень гидролиза по этой ступени равна  $h_{II}$ . Количественно вторая ступень гидролиза протекает в несравнимо меньшей степени, чем первая ( $h_I \gg h_{II}$ ). Поэтому в ответе достаточно указать уравнение только для первой ступени.

Так, например, для соли трехосновной ортофосфорной кислоты достаточно написать лишь первую ступень гидролиза:



Для вычисления кислотности среды в случае солей многоосновных кислот можно воспользоваться приближенной формулой:

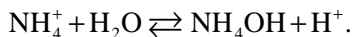
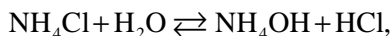
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_n}}, \quad (7.14)$$

где  $K_w = 10^{-14}$  — ионное произведение воды,

$C$  — концентрация иона, вступающего в реакцию гидролиза, моль/л,

$K_n$  — константа последней ступени диссоциации слабой кислоты, образовавшей соль.

**Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями.** Аналогичным образом можно рассмотреть гидролиз соли, образованной анионом сильной кислоты и однозарядным катионом слабого основания. Например:



Как видно, реакция среды в этом случае кислая. Для вычисления кислотности среды в случае солей аммония можно воспользоваться приближенной формулой:

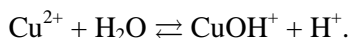
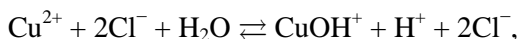
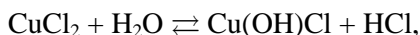
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}}, \quad (7.15)$$

где  $K_w = 10^{-14}$  — ионное произведение воды,

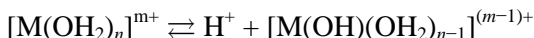
$C$  — концентрация иона аммония, моль/л,

$K_b$  — константа диссоциации гидроксида аммония, образовавшего соль.

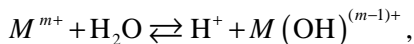
При гидролизе многозарядных катионов преобладает процесс присоединения одного гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ , в результате чего образуются основные соли. Например, гидролиз хлорида меди (II) описывается уравнением:



Растворы этих солей имеют кислую реакцию. Общее равновесие, устанавливающееся в подобных системах, может быть описано как диссоциация аквакомплекса катиона металла:



или в упрощенной форме:



$$K_a = \frac{[\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{M}^{n+}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{соли}}}.$$

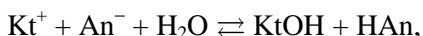
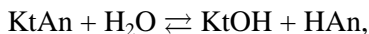
Откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}, \quad (7.16)$$

где  $K_a$  — константа диссоциации аквакомплекса, приводимая в справочниках наряду с константами диссоциации кислот.

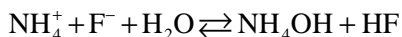
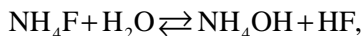
### **Гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями.**

*Катион и анион однозарядны.* К солям такого типа относятся в основном соли аммония. В этом случае продуктами гидролиза являются слабая кислота и основание:



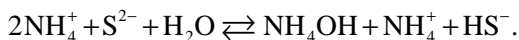
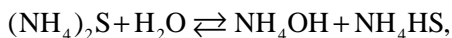
где  $\text{Kt}^+$  и  $\text{An}^-$  — катион и анион слабых основания и кислоты соответственно.

Если образующиеся в результате реакции основание и кислота являются электролитами равной силы, то раствор имеет нейтральную среду ( $\text{pH} = 7$ ), в противном случае значение водородного показателя определяется соотношением констант диссоциации этих соединений. Например, при гидролизе фторида аммония



водородный показатель раствора меньше семи ( $\text{pH} < 7$ ), так как степень диссоциации HF больше, чем  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

*Катион — однозарядный, анион — многозарядный.* Среди растворимых в воде солей к этой группе также относятся практически только соли аммония:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  и т. д.



Следует отметить, что равновесие в этих случаях практически нацело смещено в сторону продуктов реакции. В результате при гидролизе данной группы солей в растворе образуется смесь гидроксида аммония и его соли. Причем концентрация основания равна концентрации соли. Среда в таких растворах щелочная ( $\text{pH} \approx 9$ ).

*Катион — многозарядный, анион — однозарядный.* Такие соли не получены вследствие полного и необратимого гидролиза. Исключение составляют некоторые ацетаты и формиаты, которые при гидролизе дают осадки малорастворимых основных солей. Например:



*Катион и анион многозарядны.* При внимательном рассмотрении таблицы растворимости видно, что в большинстве случаев такие соли нерастворимы в воде, вследствие этого их гидролизом можно пренебречь. В качестве исключения можно привести сульфиды алюминия и хрома. Эти соли можно получить методами «сухой» химии, однако если на них подействовать водой, произойдет полный и необратимый гидролиз:

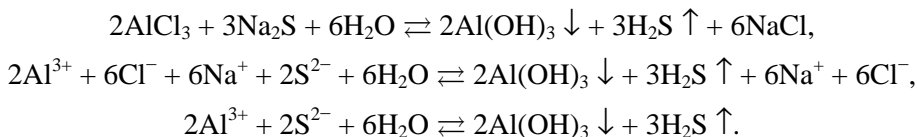


**Способы усиления и подавления гидролиза.** Для усиления или подавления гидролиза можно использовать химические и физические способы.

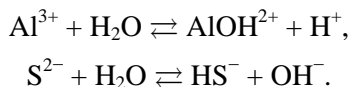
Химические способы основаны на изменении концентраций веществ, находящихся в равновесии. Если в раствор гидролизующейся соли ввести реагент, связывающий образующиеся при гидролизе ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , то, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие смещается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью до образования его конечных продуктов. Аналогичное действие оказывает добавление в раствор воды — разбавление наиболее простой способ усиления гидролиза.

Физическим способом равновесие при гидролизе может быть смещено путём изменения температуры. Обратный гидролизу процесс — реакция нейтрализации — протекает с выделением теплоты, а гидролиз представляет собой эндотермический процесс. Поэтому повышение температуры ведет к усилению гидролиза, а понижение — к ослаблению.

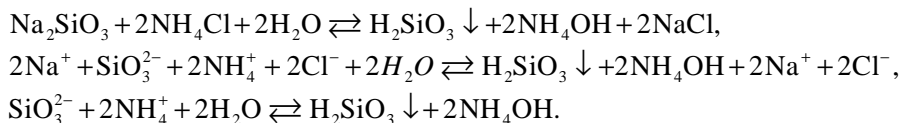
**Реакции взаимного усиления гидролиза.** Реакцию, дающую точно такие же продукты, как и в предыдущем примере, можно провести другим способом. Если взять раствор хлорида алюминия и добавить к нему раствор сульфида натрия, то вместо ожидаемого сульфида алюминия мы получим осадок гидроксида алюминия и сероводород:



Такие реакции называются реакциями взаимного усиления гидролиза. В растворах  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  по отдельности устанавливаются равновесия:



При смешивании этих растворов протоны связываются гидроксид-ионами в молекулу воды и равновесие, в соответствии с принципом Ле Шателье, смещается вправо. То же самое происходит с последующими степенями гидролиза катиона. В результате гидролиз катиона алюминия и сульфидного аниона проходит практически до конца. Поэтому в уравнениях гидролиза таких солей между исходными веществами и продуктами реакции ставят знак « $\rightleftharpoons$ » или « $\rightarrow$ ». Приведем еще один пример подобной реакции:



**Пример.** Вычислить степень гидролиза  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 0,1 М растворе соли и его pH ( $K_{\text{основания}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ).

Учитывая, что  $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$ , а  $[\text{NH}_4^+]$  практически отвечает концентрации соли —  $C_{\text{соли}}$  моль/л находим по формуле (7.15):

$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,76 \cdot 10^{-5}}} = 0,75 \cdot 10^{-5}$ , pH = 5,12, а  $h$  — доля молей соли, подвергшаяся гидролизу, составляет:  $h = [\text{H}^+]/C = 7,5 \cdot 10^{-5}$ .



## 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

### 8.1. Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций

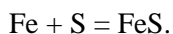
В современной технике, химии и химической технологии чрезвычайно важную роль играют окислительно-восстановительные процессы. Они лежат в основе электрохимических производств (электролиз, металлотермия, пирометаллургия, пироэлектрометаллургия, гидрометаллургия, доменный процесс и др.), получения многих ценных продуктов, а также преобразования химической энергии в электрическую в гальванических и топливных элементах. Окислительно-восстановительные реакции имеют важное значение для функционирования и жизнедеятельности биологических систем (фотосинтез, дыхание, пищеварение, брожение и гниение), сопровождая круговорот веществ в природе. В аналитической химии широко используются методы, основанные на реакциях окисления-восстановления (потенциометрия, редоксиметрия, кулонометрия, полярография и т. д.).

Протекание окислительно-восстановительных реакций связано с изменением степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Изменение степеней окисления происходит в результате перехода электронов от одних атомов или ионов к другим.

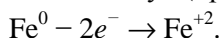
*Окисление* представляет собой процесс, в котором частица (атом, молекула, ион) отдаёт один или несколько электронов. Вещества, в состав которых входят атомы химических элементов, способные отдавать один или несколько электронов, повышая при этом степень окисления, называются *восстановителями*. В процессе отдачи электронов *восстановитель окисляется*.

*Восстановлением* называется процесс, в котором частица (атом, молекула, ион) присоединяет один или несколько электронов. Вещества, в состав которых входят атомы, способные присоединять электроны и понижать свою степень окисления, называются *окислителями*. В процессе присоединения электронов *окислитель восстанавливается*.

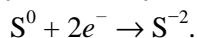
В качестве примера рассмотрим реакцию образования сульфида железа из простых веществ (железа и серы):



В ходе этой реакции атом железа, теряя два электрона, окисляется, повышая степень окисления от нуля до плюс двух (процесс окисления):

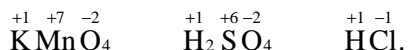


В то же время атом серы, принимая два электрона, восстанавливается, понижая степень окисления от нуля до минус двух (процесс восстановления):



Окисление железа произошло за счет серы, к которой, как к более электроотрицательному элементу, перешли его электроны. Принимая электроны и выступая в качестве окислителя, сера восстанавливается, а железо — *восстановитель* — *окисляется*.

Высшая степень окисления элементов главных подгрупп в соединениях, как правило, совпадает с номером группы периодической таблицы. Степень окисления может приобретать отрицательное, положительное (целое и дробное), нулевое значение и проставляется сверху над символом элемента в формуле соединения с предшествующим знаком плюс или минус, например:



Отрицательное значение степени окисления в соединении имеют атомы наиболее электроотрицательных элементов, в сторону которых смещены связующие электронные облака. Атомы, отдающие свои электроны другим атомам, приобретают положительные степени окисления.

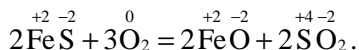
Степень окисления элементов в одноатомных ионах численно совпадает с их зарядом. При составлении окислительно-восстановительных реакций заряды реально существующих ионов принято записывать надстрочным символом справа со знаком, стоящим после цифры. Например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т. д. Единицу при записи степени окисления элемента в соединении (заряда иона) часто опускают.

Правила определения степени окисления элементов в соединениях и примеры приведены в главе «Основные классы неорганических соединений».

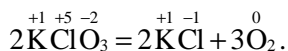
## 8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Среди множества окислительно-восстановительных реакций различают три основных типа: межмолекулярного окисления-восстановления; внутримолекулярного окисления-восстановления и реакции диспропорционирования по степеням окисления (называемые также реакциями самоокисления-самовосстановления).

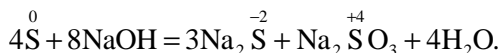
В *реакциях межмолекулярного окисления-восстановления* степень окисления изменяют атомы элементов, входящих в состав различных молекул, например



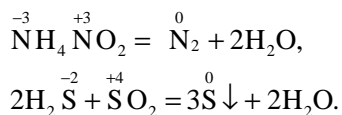
В *реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления* степени окисления изменяют атомы различных элементов, входящих в состав молекулы одного и того же соединения. Механизм внутримолекулярного окисления-восстановления характерен для реакций термического разложения соединений, например:



*Реакции диспропорционирования по степеням окисления* — это реакции, в которых атомы одного и того же элемента, входящие в состав одного и того же соединения, выступают в роли и восстановителя, и окислителя, например:



Среди внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций выделяют *реакции контрпропорционирования* — процессы, в результате которых происходит выравнивание степени окисления атомов одного и того же элемента, находящегося в исходном веществе в различных состояниях, например:



В приведенных реакциях происходит выравнивание степени окисления атомов серы и азота. Как видно, в нитрате аммония азот существует в двух различных степенях окисления,  $-3$  и  $+3$ , сероводород и диоксид серы содержат атомы серы соответственно в степенях окисления  $-2$  и  $+4$ , а в результате окислительно-восстановительного превращения азот и сера имеют степень окисления, равную нулю.

### 8.3. Окислительно-восстановительные свойства элементов в зависимости от строения их атомов

Протекание окислительно-восстановительных реакций предполагает присутствие в реакционной системе атомов, молекул или ионов, взаимно противоположных по своей способности отдавать или присоединять электроны. В периодах с повышением заряда ядра атомов элементов восстановительные свойства простых веществ понижаются, а окислительные нарастают и достигают максимума у галогенов. В главных подгруппах периодической системы при увеличении заряда ядра восстановительные свойства усиливаются, а окислительные — ослабевают. Атомы металлов обладают только восстановительными свойствами, поскольку на внешнем энергетическом уровне они имеют 1, 2 или 3 электрона. Способность атомов металлов отдавать электроны и превращаться в катионы характеризуется потенциалом ионизации. Чем ниже значение энергии ионизации, тем сильнее проявляется восстановительная способность металла. Самые сильные восстановители — щелочные и щелочно-земельные металлы.

По силе восстановительных свойств металлы располагают в ряд в порядке её убывания в соответствии с рисунком 8.1. Порядок расположения химических элементов по их восстановительной способности называется *электрохимическим рядом напряжений металлов (ЭРНМ)* или *рядом активности металлов*.

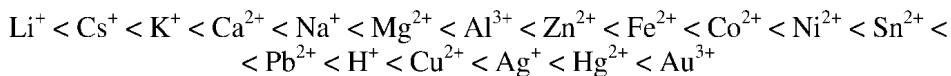
В соответствии с рисунком 8.2 в аналогичный ряд можно расположить наиболее часто встречающиеся окислители в порядке убывания (слева направо) их окислительной способности. Фтор является самым сильным окислителем. Окислительная способность галогенов в группе сверху вниз ослабевает. В то же время восстановительная способность галогенид-ионов от  $\text{F}^-$  к  $\text{I}^-$  усиливается.

Окислительно-восстановительные свойства сложных веществ зависят от величины степени окисления атома элемента, изменяющего её в реакции.

Li Cs K Ca Na Mg Al Zn Fe Co Ni Sn Pb H<sub>2</sub> Cu Ag Hg Au



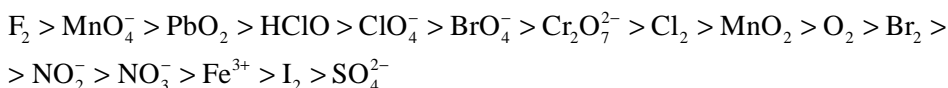
*Усиление способности (свойства) атомов отдавать электроны  
(усиление восстановительных свойств атомов)*



*Усиление свойства ионов присоединять электроны  
(усиление окислительных свойств ионов)*

**Рис. 8.1**

*Электрохимический ряд напряжений металлов (ЭРМ) (в кислой среде)*



**Рис. 8.2**

*Свойства важнейших окислителей в порядке убывания силы окислительной способности (в кислой среде)*

Окислительные свойства характерны для тех сложных веществ, в которых атомы элементов, способных изменять степени окисления, находятся в наивысших степенях окисления. Например, активными окислителями (и только окислителями) являются перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поскольку атомы марганца, хрома и серы находятся в наивысших из возможных для них степенях окисления, и, следовательно, они могут только принимать электроны. Концентрированная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проявляет свойства окислителя за счет атома серы в степени окисления +6, а в разбавленном растворе — водорода в степени окисления +1.

Только восстановителями могут выступать вещества, в состав которых входят атомы в самых низших степенях окисления.

Окислительно-восстановительную двойственность проявляют вещества, в которых степень окисления атомов, её изменяющих, имеет промежуточное значение между максимально и минимально возможными величинами, т. е. по отношению к одним реагентам такие вещества могут выступать в роли окислителя, а по отношению к другим — восстановителя.

## 8.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных превращений

Приступая к составлению уравнений окислительно-восстановительных реакций, необходимо выяснить, какие из реагирующих веществ будут выполнять функции окислителя и восстановителя, а также возможные продукты реакции в зависимости от кислотности среды.

Окислительно-восстановительные превращения наиболее часто применяемых окислителей и восстановителей приведены в Приложении. Из приведенных данных видно, что среда и условия, в которых проводится реакция, играют важную роль. Так, например, хлорид-анион проявляет восстановительные свойства только в сильноокислых растворах. Сульфат-анион проявляет окислительные свойства только в концентрированной серной кислоте. Среда оказывает влияние и на качественный состав продуктов реакции.

Все химические реакции протекают в соответствии с законом сохранения массы и энергии. В ходе окислительно-восстановительных реакций сумма зарядов исходных веществ должна быть равна сумме зарядов веществ, образующихся в результате реакции. Полные уравнения окислительно-восстановительных реакций можно составить, используя *методы электронного* или *электронно-ионного баланса*. Последний часто называют *методом полуреакций*.

**Метод электронного баланса.** Этот метод основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Поэтому в первую очередь необходимо определить, какие атомы (каких химических элементов и в каких соединениях), отдавая или принимая электроны, изменяют свои степени окисления. Далее нужно составить уравнения процессов окисления и восстановления (по отдельности), в которых следует указать:

- число атомов и их степени окисления в окисленной и восстановленной формах реагентов;
- число электронов, отданных при окислении и восстановлении.

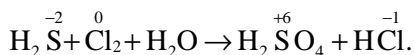
При написании этих уравнений необходимо соблюдать законы сохранения массы веществ и электрических зарядов. Заканчивается определение (подбор) коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций установлением такого соотношения (наименьшего общего кратного, НОК) между числом частиц (молекул атомов или ионов) окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, приобретаемых окислителем, равно количеству электронов, теряемых восстановителем. Для установления такого соотношения составляются электронные уравнения, и на их основе находят коэффициенты.

Сущность метода электронного баланса можно понять на следующих примерах.

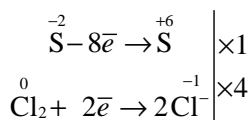
**Пример.** При окислении  $\text{FeS}_2$  кислородом образуются оксид серы (IV) и оксид железа (III). Как видно, атомы всех трёх элементов изменяют свои степени окисления, причем железо и сера (восстановители) окисляются (степени окисления повышаются соответственно от +2 и -1 до +3 и +4), а кислород (окислитель) восстанавливается (степень окисления уменьшается от 0 до -2):



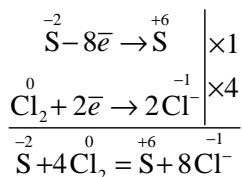
**Пример.** При окислении  $\text{H}_2\text{S}$  хлорной водой образуется серная и соляная кислоты:



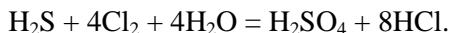
Изменение состояния окисления претерпевают ионы  $\text{S}^{2-}$  и молекулы хлора.



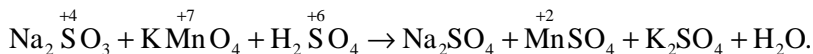
Для того чтобы число электронов, которые теряет восстановитель  $\text{S}^{2-}$ , стало равно числу электронов, переходящих к окислителю  $\text{Cl}_2$ , следует второе равенство домножить на 4. После сложения обоих равенств получаем электронную схему реакции:



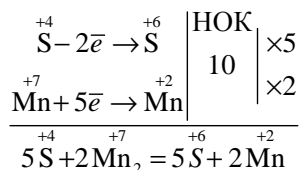
Из этой схемы видно, что для окисления одной молекулы (1 моль)  $\text{H}_2\text{S}$  расходуется четыре молекулы (4 моль) хлора, в результате чего образуется одна молекула (1 моль)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и восемь молекул (8 моль)  $\text{HCl}$ . Переносим коэффициенты из электронной схемы в уравнение ОВР в молекулярной форме, причем последним проставляется коэффициент, указывающий число молекул воды. Общее уравнение реакции имеет вид



**Пример.** При сливании водных растворов сульфита натрия и перманганата калия в кислой среде реакция протекает по схеме



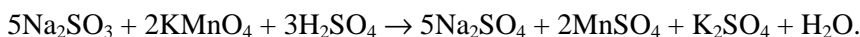
Изменение степени окисления происходит у серы и марганца. Уравниваем количество отданных и принятых электронов и складываем оба равенства:



Далее подставляем коэффициенты перед формулами сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и сульфата марганца  $\text{MnSO}_4$ :



По числу кислотных остатков  $\text{SO}_4^{2-}$  в правой части уравнения находим стехиометрический коэффициент для серной кислоты в левой части. Так как в результате реакции получается 8 ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (из них пять — за счет окислительно-восстановительного процесса и три — за счет реакции обмена), то необходимо взять 3 молекулы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



По числу ионов водорода ( $6\text{H}^+$ ) в левой части уравнения находим коэффициент для воды ( $3\text{H}_2\text{O}$ ), и тогда уравнение приобретает окончательный вид:



Метод электронного баланса применим для любых систем и может быть использован для написания уравнений окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в растворах, так и при сплавлении, обжиге, горении и т. д. Однако в силу формального характера самого понятия степени окисления используемые при этом схемы также являются формальными и применительно к растворам не отражают реально происходящих в них взаимодействий. Более правильное представление о процессах окисления-восстановления в растворах дает метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций), который рассматривает реально существующие в растворах молекулы и ионы.

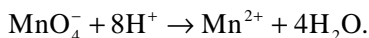
**Метод электронно-ионного баланса.** Электронно-ионные уравнения показывают переход электронов от одних молекул, атомов или ионов, реально существующих в растворе (с позиций теории электролитической диссоциации), к другим с учетом характера среды. Для соблюдения материального баланса по кислороду и водороду в уравнения окислительно-восстановительных полуреакций вводят молекулы воды и ионы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), образующиеся при её диссоциации. Слабые электролиты, плохо растворимые или выделяющиеся в виде газа вещества, следует записывать в молекулярной форме.

*Составление полуреакций в кислой среде.* Рассмотрим этот метод на примере реакции окисления сульфита натрия перманганатом калия в кислой среде:

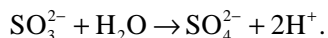


В реакции окислителем является ион  $\text{MnO}_4^-$ , который восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ ; восстановитель — ион  $\text{SO}_3^{2-}$  — окисляется в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Составим уравнение окисления-восстановления с учетом изменения кислородного состава:

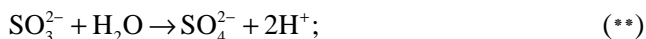
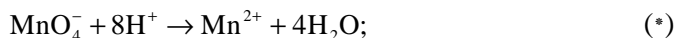
ва ионов. В таких случаях нужно использовать формальное правило, заключающееся в том, что если кислородсодержащий ион переходит в бескислородный ( $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ) или ион с меньшим числом кислородных атомов, то избыточные атомы кислорода-окислителя связываются в воду



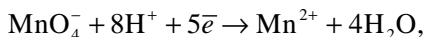
Если же ион-восстановитель превращается в ион с большим числом атомов кислорода ( $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ), то недостающие атомы берутся из молекул воды:



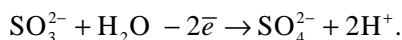
Таким образом, получим два уравнения полуреакций



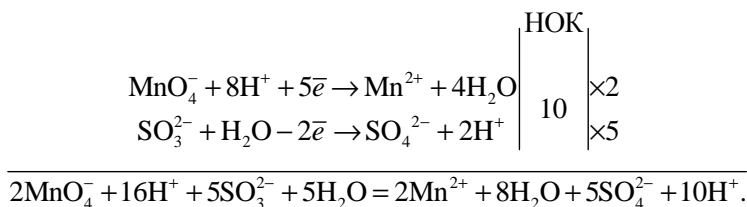
Поскольку суммарное число зарядов продуктов реакции должно быть равно суммарному числу зарядов исходных веществ, то в левую часть уравнения (\*) необходимо добавить 5 электронов:



а из левой части уравнения (\*\*) необходимо вычесть 2 электрона:



Теперь следует учесть, что число электронов, принятых окислителем ( $\text{MnO}_4^-$ ), должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем ( $\text{SO}_3^{2-}$ ). Для этой цели находим наименьшее общее кратное (НОК) чисел 5 и 2, а затем, домножив на соответствующие множители (2 и 5 соответственно) и сложив обе полуреакции, получим суммарное уравнение, отражающее баланс по тем частицам, которые участвуют в окислительно-восстановительном процессе:



Сократив одинаковые ионы и молекулы в правой и левой частях уравнения, получаем уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярной форме:

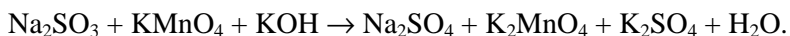


Полное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме примет вид:

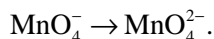
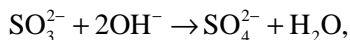


*Составление полуреакций в щелочной среде.* Рассмотрим окисление перманганата калия в щелочной среде:

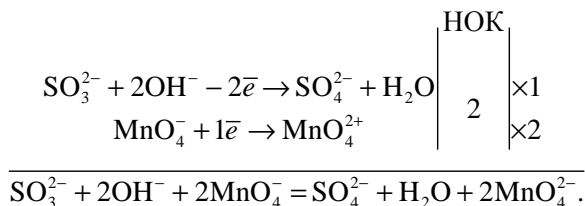




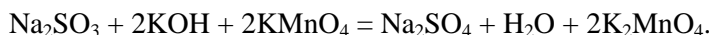
При написании реакций, протекающих в щелочной среде, действует следующее правило: недостаток кислорода компенсируется добавлением гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ). Причем на один недостающий атом кислорода добавляются два гидроксид-иона:



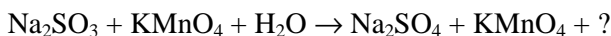
Учитывая, что суммарные масса и заряд продуктов в каждой из полуреакций должны быть равны суммарным массе и заряду исходных веществ, а также равенство количеств электронов, отданных в одной и принятых в другой полуреакции, получаем:



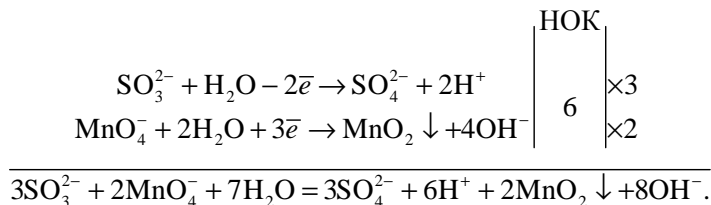
Полное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме примет вид



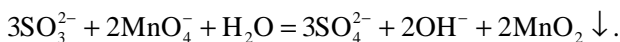
*Составление полуреакций в нейтральной среде.* Нейтральным следует считать раствор, в котором отсутствуют сильные кислоты или щелочи. Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в нейтральной среде:



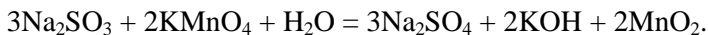
В этом случае в зависимости от природы реагирующих веществ при написании уравнений окислительно-восстановительных реакций для нахождения материального баланса по кислороду и водороду применимы оба правила, описанные выше. В данном случае прибавление и уменьшение числа атомов кислорода в ионах можно проводить, добавляя только молекулы воды в левую часть полуреакции. Тогда запишем:



После объединения ионов  $6\text{H}^+$  и  $8\text{OH}^-$  в максимально возможное количество молекул воды ( $6\text{H}_2\text{O}$ ) и сокращения одинаковых ионов и молекул в левой и правой частях получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Окончательно полное уравнение в молекулярной форме примет вид:



Как видно из приведённых примеров, в отличие от метода электронного баланса, в уравнениях ионно-электронного баланса фигурируют реально существующие в водных растворах электролитов частицы — молекулы и ионы. Фактически с помощью метода полуреакций отражается суть окислительно-восстановительных превращений в водном растворе. Как видно, разделив полуреакции в пространстве с помощью специальных устройств, можно заставить электроны переходить от восстановителя к окислителю через внешнюю цепь и тем самым превратить химическую реакцию в источник электрической энергии. Такие химические источники тока называются гальваническими элементами.

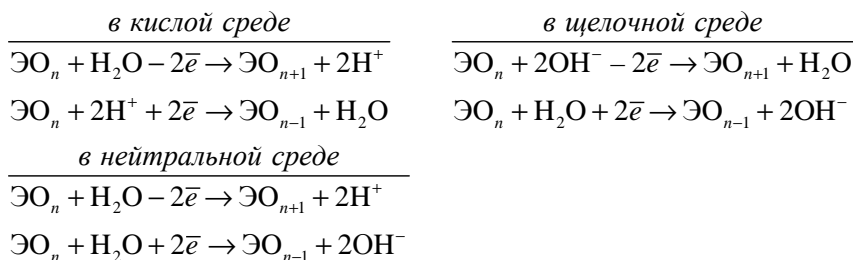
Для правильного применения метода полуреакций необходимо: знать таблицу важнейших окислительно-восстановительных превращений (см. Приложение) и при написании полуреакций придерживаться следующих правил:

а) полуреакции должны соответствовать закону сохранения массы веществ и закону сохранения электрических зарядов (электронейтральности раствора);

б) в полуреакциях, как и в любых ионных уравнениях, вещества, являющиеся сильными электролитами, записываются в виде ионов, а слабые электролиты, газы, нерастворимые соединения и комплексные частицы в молекулярной форме;

в) в левых частях полуреакций могут быть представлены только те частицы, которые находились в растворе на момент начала окислительно-восстановительного процесса;

г) если возникает необходимость изменения числа кислородных атомов, входящих в состав реагирующих частиц (ионов и молекул), пользуются следующими схемами превращений:

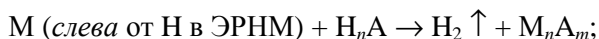


## 8.5. Особенности взаимодействия металлов и неметаллов с растворами кислот и оснований

Анализируя особенности взаимодействия металлов с растворами кислот, можно сделать следующие общие замечания. Все кислоты условно можно разделить на две неравные по численности группы. В первой, наиболее многочис-

ленной группе, оказываются так называемые обычные кислоты, такие как, например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (разб.) и т. п., которые по отношению к металлам проявляют свойства окислителя за счет водорода в степени окисления +1. Следует обратить внимание, что в эту группу попадает и серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но только лишь в том случае, когда она находится в разбавленном растворе. Состав молекул таких кислот можно представить общей формулой вида  $\text{H}_n\text{A}$ , где А — условное обозначение кислотного остатка (аниона с зарядом равным  $-n$ ), а  $n = 1, 2, 3$  показывает основность кислоты (число ионов  $\text{H}^+$ ). Такая формула подчеркивает, что при взаимодействии металла с любой из подобных кислот окислителем является ион водорода  $\text{H}^+$ . Все эти кислоты:

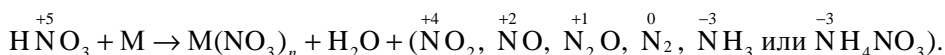
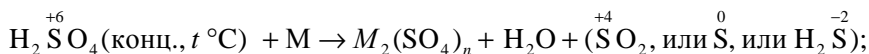
а) *реагируют* с металлами М, расположенными в ЭРНМ (рис. 8.1) слева от водорода, в результате чего образуются соль металла и газообразный водород:



б) *не реагируют* с металлами, расположенными в ЭРНМ (см. рис. 8.1) правее водорода:



В другую группу кислот-окислителей попадают: серная в *концентрированных* растворах и при нагревании —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.,  $t^\circ\text{C}$ ), а также азотная  $\text{HNO}_3$  при любых концентрациях. При взаимодействии с металлами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.,  $t^\circ\text{C}$ ) и  $\text{HNO}_3$  проявляют свойства сильного окислителя за счет серы (в степени окисления +6) и азота (в степени окисления +5). Особенности взаимодействия кислот с металлами в этом случае можно представить в виде следующих общих схем:



Как видно из этих схем, водород в этих реакциях из растворов не выделяется. Следует понять, что для обеих кислот состав продуктов реакций зависит от активности металлов, а для азотной кислоты ещё и от концентрации раствора.

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с малоактивными металлами (справа от Н в ЭРНМ или близко от него слева, например Pb, Sn, Mo, Ni, Cd) продуктом её восстановления является только диоксид серы.

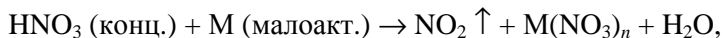


Реакция с активными металлами (расположенными *слева* от Al в ЭРНМ) сопровождается образованием только сероводорода

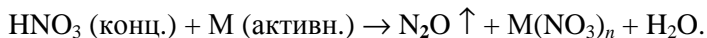


Для металлов середины ЭРНМ возможно образование всех трёх указанных продуктов: и диоксида серы, и серы, и сероводорода, количество которых на выходе зависит от условий проведения реакции и активности металла.

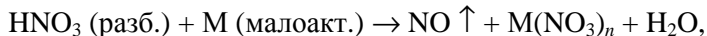
Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с малоактивными металлами сопровождается образованием преимущественно диоксида азота



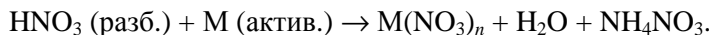
а с активными металлами — оксида азота (I)



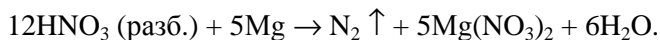
При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами сопровождается преимущественно образованием оксида азота (II)



а для активных металлов продуктом восстановления будет нитрат аммония

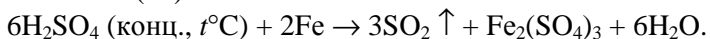


В отдельных случаях, когда металл расположен ближе к середине ЭРНМ, а кислота не слишком разбавлена, может выделяться молекулярный азот, например в реакции с магнием

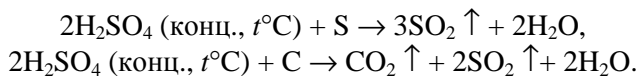


Не все металлы реагируют с концентрированной серной и азотной кислотами. Так, например, с холодной  $\text{HNO}_3$  (конц.) не реагируют: железо (Fe), алюминий (Al), хром (Cr), кобальт (Co), никель (Ni), золото (Au), серебро (Ag), платина (Pt), иридий (Ir), а с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) на холоде не реагируют железо, алюминий, хром вследствие пассивирования поверхности металлов тонкой оксидной плёнкой. При взаимодействии азотной (при любых концентрациях) и серной (концентрированной) кислот с металлами водород никогда не выделяется.

В горячей серной кислоте окисляются почти все металлы (исключение Au, Pt и некоторые другие, подобные золоту и платине по химическим свойствам металлы). При нагревании железо растворяется в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) с образованием сульфата железа (III)



Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет и неметаллы, так, например, углерод и сера превращаются при этом в соответствующие диоксиды

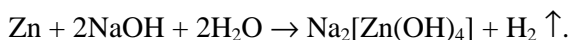


Смесь кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ , взятых в соотношении 1:3, называемая *царской водкой*, растворяет золото и платиновые металлы

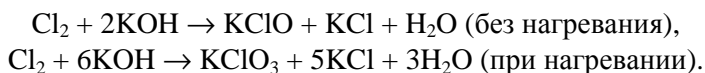


Следует отметить, что взаимодействие  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) с металлами имеет сложный характер, а рассмотренные схемы удовлетворительно применимы лишь для решения экзаменационных задач.

Многие простые вещества взаимодействуют с сильными основаниями. В водных растворах щелочей растворяются амфотерные металлы (такие, например, как Zn, Al, Be и др.), при этом образуются гидроксокомплексы металлов и выделяется газообразный водород. В качестве молекулы-окислителя в этом процессе выступает вода. Например,



Многие неметаллы растворяются в водных растворах щелочей, причем такие процессы относятся к реакциям диспропорционирования (см. Приложение). Часто продукты реакции различаются при проведении реакции без нагревания от реакции, выполненной при повышенной температуре. Например,



## 8.6. Электролиз

Электролиз представляет собой совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через электролит (в растворённом, расплавленном или твёрдом состоянии).

Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от многих факторов. Важнейшими из них являются:

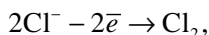
- а) состав электролита;
- б) материал электродов;
- в) режим проведения электролиза (температура, электрическое напряжение, плотность электрического тока и др.).

Различают электролиз расплавов и водных растворов электролитов.

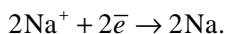
**Электролиз расплавов электролитов.** Электролиз расплава соли с использованием инертных электродов иллюстрирует рисунок 8.3.

При высоких температурах в расплавленном состоянии катионы натрия и хлорид-ионы под действием электрического поля приобретают направленное движение, в результате через расплав протекает электрический ток. Катионы натрия движутся к катоду (отрицательно заряженному электроду), а хлорид-ионы — к аноду (положительно заряженному электроду).

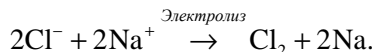
На аноде происходит окисление хлорид-ионов



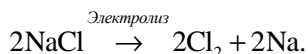
а на катоде — восстановление катионов натрия



Реакция, протекающая в электролизере, представляет собой сумму процессов на электродах и в данном случае имеет вид



или в молекулярной форме



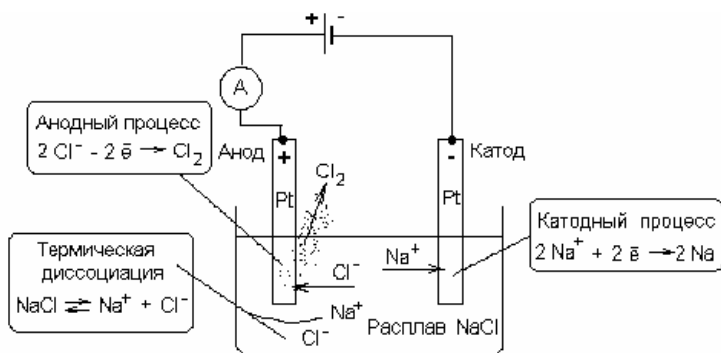


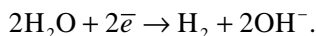
Рис. 8.3

*Схема электролиза расплава NaCl с использованием инертных электродов*

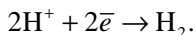
Электролиз расплавов солей является процессом, в котором затрачивается большое количество энергии — на приготовление расплава и пропускание тока. Поэтому в промышленности электролиз расплава используется для получения наиболее активных окислителей (галогены) и восстановителей (щелочные металлы, алюминий), которые невозможно получить электролизом растворов.

**Электролиз водных растворов электролитов.** При электролизе водных растворов электролитов характер процессов, протекающих на электродах, более сложен из-за возможного участия в них молекул воды и ионов, образующихся при ее ионизации ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ).

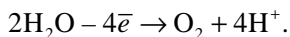
*Восстановление молекул воды на катоде* в нейтральной и щелочной среде происходит по схеме



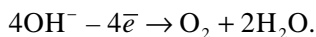
В кислой среде восстанавливаются ионы водорода



*Окисление молекул воды на аноде* в нейтральных и кислых растворах описывается уравнением



В щелочной среде происходит окисление гидроксид-ионов по схеме



В том случае, если на одном и том же электроде возможно протекание двух и более различных процессов, то наиболее вероятным будет тот из них, который требует наименьших затрат энергии. Поэтому на катоде в первую очередь будут восстанавливаться окисленные формы с наибольшим окислительно-восстановительным потенциалом, а на аноде в первую очередь будут окисляться восстановленные формы с наименьшим окислительно-восстановительным электродным потенциалом. Величина окислительно-восстановительного потенциала является количественной характеристикой энергии превращения окисленной формы в восстановленную и приводится для стандартных условий в справочных таблицах.

В реальных процессах, однако, этот порядок часто нарушается вследствие явления перенапряжения на электродах, связанного с их поляризацией и другими побочными процессами. Поэтому при рассмотрении электролиза водных растворов электролитов для определения порядка протекания окислительно-восстановительных процессов на электродах следует руководствоваться следующими правилами.

*Для процессов на катоде:*

1. В первую очередь на катоде восстанавливаются катионы металлов, стоящих в ряду напряжений справа от водорода в порядке уменьшения величины стандартного электродного потенциала от золота к висмуту ( $\text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Hg}_2^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$ ). То есть первым будет восстанавливаться катион того металла, который стоит правее в ряду напряжений металлов.

2. Катионы металлов с малыми значениями стандартных электродных потенциалов (в ряду напряжений эти металлы располагаются слева от алюминия, включая Al) на катоде **не** восстанавливаются, а вместо них восстанавливаются молекулы воды или ионы водорода  $\text{H}^+$  в кислой среде.

3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия ( $\text{Mn} < \text{Zn} < \text{Cr} < \text{Fe} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb}$ ), на катоде восстанавливаются металлы одновременно с выделением водорода из воды.

*Для процессов на аноде* характер окислительных процессов зависит от материала электрода. Различают нерастворимые (инертные) и растворимые (активные) аноды. Инертные электроды обычно изготавливаются из графита, угля, платины. В процессе электролиза такие электроды химически не изменяются и служат лишь для передачи электронов во внешнюю цепь.

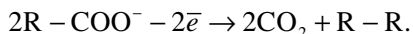
При использовании инертных анодов:

1. В первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (не превышающих 1,5 В), то есть в порядке  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

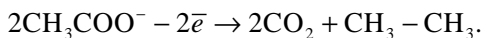
2. При электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т. п.), на аноде вместо них окисляются молекулы воды и выделяется кислород.

3. В щелочных растворах на аноде окисляются гидроксид-ионы и выделяется кислород.

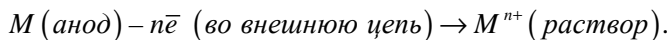
Следует обратить особое внимание на электролиз водных растворов солей карбоновых кислот, в результате которого образуются углекислый газ и соответствующие предельные углеводороды с четным числом углеродных атомов:



Так, например, при электролизе ацетата натрия на аноде происходит реакция



При использовании растворимых анодов (из меди, цинка, серебра, никеля и др. металлов) электроны во внешнюю цепь посылает сам анод за счет процесса окисления атомов металла, из которого он изготовлен:



Рассмотрим примеры процессов, протекающих при электролизе водных растворов солей некоторых металлов с инертными электродами.

Анализируя протекание электролиза в водных растворах электролитов, необходимо в первую очередь выяснить: какие ионы и молекулы имеются в растворе и могут участвовать в катодном и анодном процессах; какой является среда в растворе (кислая, щелочная, нейтральная); в каком порядке будут протекать процессы восстановления на катоде и окисления на аноде. А затем составить электрохимические уравнения электродных (катодной и анодной) реакций; уравнивать число электронов, принятых окислителем от катода, с числом электронов, отданных восстановителем аноду; сложить уравнение катодного процесса с уравнением для анодного процесса (соблюдая электронный баланс); выполнить необходимые преобразования в полном уравнении электролиза и записать его в молекулярной форме.

**Законы Фарадея.** Все количественные расчеты, связанные с протеканием электролиза, производят на основании молекулярного уравнения или (если известно количество электричества, протекшего через электролит) на основании законов Фарадея.

**Первый закон Фарадея:** масса веществ, выделившихся на электродах в процессе электролиза, прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролит.

**Второй закон Фарадея:** при пропускании одинакового количества электричества через различные электролиты масса веществ, выделившихся на электродах, пропорциональна молярным массам их химических эквивалентов. Химическим эквивалентом вещества называется такое его количество, которое в реакциях окисления-восстановления эквивалентно (равноценно) 1 моль электронов.

Обобщенной формулой первого и второго законов Фарадея является следующее выражение:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t = \frac{M(\text{Э})}{F} \cdot I \cdot t,$$

где  $m$ ,  $M$ ,  $M(\text{Э})$  — масса, молярная масса и молярная масса химического эквивалента (в г и г/моль) вещества, превратившегося на электроде, соответственно,  $z$  — число электронов, принятых или отданных одной молекулой (или ионом) вещества в процессе электролиза,

$F$  — постоянная Фарадея,  $F \approx 96\,500$  Кл/моль,

$I$  — сила тока, А,

$t$  — время электролиза, с.



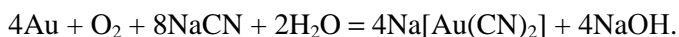
## 9. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 9.1. Общие положения

Координационные (или комплексные) соединения играют важную роль в природе и технике. Достаточно сказать, что ферменты часто представляют собой комплексные соединения, многие катализаторы реакций, протекающих в жидкой фазе, являются координационными соединениями и т. д.

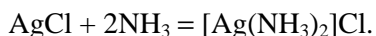
Способность к координации проявляют почти все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. У некоторых — главным образом переходных металлов — она выражена настолько сильно, что химические свойства их соединений вообще невозможно понять без учета комплексообразования.

Комплексообразование изменяет многие свойства элементов и их соединений, в частности окислительно-восстановительные свойства. Так, золото, являющееся благородным металлом и не способное растворяться даже в концентрированной азотной кислоте, растворяется на воздухе под действием цианида натрия:



Эта реакция находит практическое использование при отделении самородного золота от вмещающей его породы.

Существует несколько определений понятия «комплексное соединение». Каждое из этих определений имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее простым для запоминания и понимания сущности понятия можно считать следующее определение: **«Комплексным называется соединение, которое образуется в результате взаимодействия молекул, способных к самостоятельному существованию»**. Так, например, комплексное соединение  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  образуется в результате реакции между хлоридом серебра и аммиаком:



### 9.2. Состав координационных соединений

Координационное соединение состоит из *центрального атома* (или *комплексообразователя*), вокруг которого координированы нейтральные молекулы или ионы, называемые *лигандами* (от латинского глагола *ligāre* — «связывать»). Центральный атом и лиганды составляют *внутреннюю сферу* комплексного соединения. Количество связей центрального атома с лигандами определяет величину *координационного числа* (далее — КЧ). При написании формулы внутреннюю сферу принято заключать в квадратные скобки. Ионы и молекулы, находящиеся за пределами внутренней сферы, называются *внешнесферными*. Так, например, ионы калия и молекулы воды, входящие в состав жёлтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , являются внешнесферными, а  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  — внутренняя сфера, КЧ железа равно шести.

В зависимости от природы составных частей комплексная частица может иметь положительный, отрицательный или нулевой заряд:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . В первом случае формируются комплексы *катионного* типа, во втором — *анионного* типа, а в третьем — *неэлектролитного* типа. Заряд комплексной частицы равен алгебраической сумме зарядов всех её составных частей. Так, для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  железо имеет заряд «+2», каждый из шести цианид-ионов «-1», что в сумме составляет «-4». Заряд комплексной частицы обязательно компенсируется противоположным зарядом внешнесферных ионов так, чтобы в целом соединение было электронейтральным.

Центральными атомами комплексных соединений могут являться большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Чаще всего ими бывают металлы. Гораздо реже роль центрального атома играют неметаллы, например иод в  $[\text{IF}_n]^-$  ( $n = 2, 4, 6$ ), кремний в  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , бор в  $[\text{BF}_4]^-$ .

Лигандами могут быть различные ионы и нейтральные молекулы. Первые комплексы, с которыми познакомились химики, содержали в качестве лигандов кислотные остатки, гидроксид-ионы, аммиак (и его органические производные — амины), а также воду. В связи с этим исторически сложилось деление на следующие группы комплексных соединений:

- *ацидокомплексы* (от латинского *acidum* — «кислота»), в которых лигандами являются кислотные остатки, например  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;
- *гидроксикомплексы*  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ;
- *аммиакаты*  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;
- *аквакомплексы*  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ .

В составе внутренней сферы комплексов могут одновременно находиться и кислотные остатки, и аммиак, и вода. Существуют серии соединений, составляющих так называемые переходные ряды от одного типа комплексных соединений к другим. Например:



КЧ комплексов, как правило, принимают значения от 2 до 6, хотя известны соединения и с большим числом лигандов. Значение КЧ определяется рядом факторов, из которых главными являются природа и заряд центрального атома, а также его размеры и размеры лигандов.

Зависимость КЧ от заряда центрального атома (формальной степени окисления) представлена в таблице 9.1.

Размер центрального атома также влияет на КЧ: чем он больше, тем большее количество одних и тех же лигандов комплексообразователь может координировать, например:  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  и  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  и  $[\text{ZrF}_8]^{4-}$ .

Влияние размера лигандов можно проиллюстрировать на примере галогенидных комплексов элементов IV группы периодической системы. Так, существует комплекс  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , но не существует  $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ . Для  $\text{Sn}^{+4}$  существуют ионы  $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SnBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{SnI}_6]^{2-}$ , но последний очень неустойчив из-за пространственных затруднений.

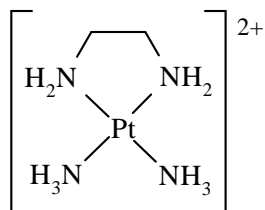
## Зависимость характерного КЧ комплексов от степени окисления центрального атома

Заряд	КЧ*	Примеры
1	2 (до 4)	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ , $\text{K}_3[\text{TiCl}_4]$
2	4 и 6	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
3	6 (4)	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , $\text{NH}_4[\text{FeBr}_4]$
4	6 (8)	$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ , $\text{Cu}_2[\text{ZrF}_8]$

\* В скобках приведены КЧ, реализующиеся относительно редко.

Некоторые металлы проявляют практически постоянные КЧ. В подавляющем большинстве случаев платина (II) и палладий (II) имеют КЧ 4 (квадратная конфигурация), а платина (IV), палладий (IV), хром (III) и кобальт (III) — 6 (октаэдрическая конфигурация).

При определении КЧ центрального атома следует учитывать *дентатность* (координационную ёмкость) лиганда (от латинского *dentis* — «зуб»). Лиганды, занимающие у данного металла только одно координационное место, называются *монодентатными* ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , галогенид-ионы,  $\text{CN}^-$  и др.). Лиганды, которые могут занимать два и более координационных места, называются *полидентатными*. Этилендиамин («en»)  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ , например, в комплексе  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  занимает два координационных места:

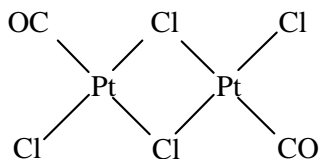


КЧ платины в этом комплексе — 4, а количество лигандов — 3. Это требует уточнить понятие КЧ: КЧ — количество атомов лигандов, непосредственно связанных с комплексообразователем.

Полидентатные лиганды, строение которых позволяет осуществлять связь с одним и тем же металлом одновременно за счёт нескольких донорных атомов, т. е. с замыканием одного или нескольких циклов, называются хелатными (от греч. *χηλή* — «клешня»). Рассмотренный выше этилендиамин — типичный хелатный лиганд. Хелатные комплексы отличаются повышенной прочностью.

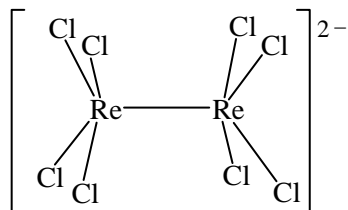
Согласно наблюдениям Л. А. Чугаева, наиболее прочными являются циклы, содержащие пять атомов. Достаточно устойчивы шестичленные, гораздо менее прочны четырёх- и семичленные циклы.

Многие лиганды могут одновременно осуществлять связь с двумя (или более) атомами одного или разных металлов, исполняя роль «мостиковых» полидентатных лигандов:



Мостиковую функцию могут выполнять вода, галогениды, гидроксид-ион, оксид-ион, роданид-ион  $\text{SCN}^-$ , оксид углерода (II) CO, сульфид-ион, органические сульфиды  $\text{R}_2\text{S}$  и  $\text{RS}^-$ , карбоксилат-ионы  $\text{RCOO}^-$  и многие другие.

Если в составе внутренней сферы находится более одного комплексобразователя, то такой комплекс называется *полиядерным* (би-, три-, тетра- и т. д.) координационным соединением. Полиядерный комплекс может быть и без мостиковых лигандов, если атомы металла связаны друг с другом непосредственно:

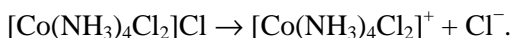


Соединения со связями металл-металл называются *кластерами* (от англ. *cluster* — «скопление», «гроздь»). Впрочем, у кластеров мостиковые лиганды часто всё-таки есть.

Многоатомные лиганды способны координироваться различными донорными атомами. Например, роданид-ион  $\text{NCS}^-$  может использовать для связи с центральным атомом как азот, так и серу. Такие лиганды называются *амбидентатными* лигандами.

Полидентатные лиганды часто могут выступать и в роли монодентатных. И наоборот, типичные монодентатные лиганды иногда выполняют функцию лигандов большей дентатности (вода, галогениды,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ , CO и др.).

Комплексный ион или молекула представляет собой частицу с новыми свойствами, отличными от свойств её составных частей. Рассмотрим, например, свойства соединения состава  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ . Можно было бы ожидать, что в растворе этого соединения будут находиться ионы кобальта (III)  $\text{Co}^{3+}$ , хлора  $\text{Cl}^-$  и молекулы  $\text{NH}_3$ . Однако с помощью качественного химического анализа обнаружить ионы кобальта не удаётся. Свободный аммиак должен создавать щелочную реакцию, а раствор этой соли — нейтральный. Наконец, нитрат серебра на холоде осаждает только  $\frac{1}{3}$  от общего количества хлорид-ионов. Все эти факты показывают, что ион кобальта, аммиак и хлорид-ионы связаны друг с другом в комплексное соединение состава:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ . При растворении эта комплексная соль диссоциирует с образованием катиона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  и аниона  $\text{Cl}^-$ :



Два хлорид-иона находятся во внутренней сфере комплексного соединения. Они прочно связаны с ионом кобальта и поэтому не осаждаются ионами серебра (точнее, на холоде осаждение протекает очень медленно). Ионы серебра моментально осаждают лишь те ионы хлора, которые находятся во внешней сфере.

### 9.3. Номенклатура координационных соединений

В настоящее время наиболее широко распространена номенклатура координационных соединений, основанная на правилах Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC). В нашей стране эти правила адаптированы к традициям русского языка. Основной принцип номенклатурных правил IUPAC состоит в том, чтобы как можно полнее отразить в названии состав (и даже строение!) соединения.

При написании химических формул комплексных соединений традиционно слева записывают катионы, справа — анионы (как простые, так и комплексные); в квадратных скобках записывают внутрисферные частицы: первым пишут центральный атом, затем нейтральные лиганды и после них отрицательно заряженные лиганды.

При составлении названия комплексной частицы поступают наоборот: вначале перечисляют лиганды, затем центральный атом. Из лигандов первыми указывают анионы в алфавитном порядке, добавляя к корню их латинского названия интерфикс «о»:  $\text{Cl}^-$  — «хлоро»,  $\text{OH}^-$  — «гидроксо»,  $\text{CN}^-$  — «циано»,  $\text{SO}_3^{2-}$  — «сульфито»,  $\text{SO}_4^{2-}$  — «сульфато» и т. д. Сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  по традиции называют «тио», гидросульфид-ион  $\text{HS}^-$  — «меркапто». Следующими в скобках указывают нейтральные молекулы в алфавитном порядке, причём они сохраняют свои названия и в качестве лигандов:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (обозначение «ру») — «пиридин»,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  — «метиламин». Исключение составляют: вода — «аква», аммиак — «аммин», оксид углерода (II)  $\text{CO}$  — «карбонил» и оксид азота (II)  $\text{NO}$  — «нитрозил».

Если в составе внутренней сферы комплекса присутствует амбидентатный лиганд, то способ его координации обозначается указанием донорного атома вслед за наименованием лиганда через дефис. Всё вместе заключают в скобки: «(сульфито-S)». Для амбидентатных нитритного и роданидного лигандов сохранился традиционный способ указания способа их координации: «нитро» — если нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  координирован к металлу атомом азота (что на практике встречается чаще), в противном случае «нитрито»; «изотиоцианато» — если роданид-ион  $\text{NCS}^-$  координирован к металлу атомом азота, «тиоцианато» — если атомом серы.

При наличии нескольких одинаковых лигандов в составе комплекса их количество указывается греческими числительными: 2 — «ди», 3 — «три», 4 — «тетра», 5 — «пента», 6 — «гекса» и т. д. Если же при этом название лиганда составное или в названии лиганда уже фигурирует числительное, то такое на-

звание заключают в скобки, указывая перед ним умножающее числительное: 2 — «бис», 3 — «трис», 4 — «тетракис», 5 — «пентакис» и т. д. Например,  $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$  — «нитрат трис (этилендиамин) цинка».

Название комплекса неэлектролитного типа состоит из одного слова. Составляя его, сначала перечисляют в указанном порядке лиганды, а затем называют центральный атом, используя русский корень его наименования. Степень окисления комплексообразователя традиционно не указывают (её всегда при этом можно вычислить).

Например,

$[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$  — «дихлоробис(пиридин)платина»,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  — «тринитротриамминкобальт».

У комплексов электролитного типа название состоит из двух слов. В русском варианте номенклатуры первым словом традиционно называют анион, а вторым словом — катион в родительном падеже. В случае комплексного катиона используют русское название центрального атома. Называя комплексный анион, используют латинский корень наименования центрального атома и суффикс «ат». Как в катионах, так и в анионах вслед за названием центрального атома (без пробела!) в круглых скобках указывают римскими цифрами степень его окисления. Если степень окисления центрального атома постоянная, то её по традиции не указывают.

### Примеры.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$  — «хлорид дихлоротетрамминплатины (IV)»,

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  — «нитрат диамминмеди (I)»,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$  — «бромид сульфатопентамминкобальта (III)»,

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  — «перхлорат гексааквамагния»,

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  — «тетрагидроксоалюминат натрия»,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — «гексацианоферрат (III) калия»,

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$  — «тетрахлоропалладат (II) тетраамминпалладия (II)»,

$[\text{W}(\text{CO})_6]$  — «гексакарбонилвольфрам».

Кроме номенклатурных названий комплексных соединений на практике часто используют и тривиальные, исторически сложившиеся названия. Некоторые комплексы называют по имени учёного, впервые их синтезировавшего, например «соль Чугаева» —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , «соль Рейнеке» —  $(\text{NH}_4)[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , «соль Цейзе» —  $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , некоторые — по цвету: «лутеохлорид» —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (от лат. *luteos* — «жёлтый»), «пурпуреохлорид» —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , некоторые — по происхождению: «красная кровяная соль» —  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и «жёлтая кровяная соль» —  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 9.4. Изомерия комплексных соединений

Явление изомерии заключается в существовании нескольких соединений с одинаковым элементным составом их молекул (точнее, формульных единиц), но различающихся по химическим и физическим свойствам: цвету, форме кристаллов, растворимости, термической устойчивости, спектральным характеристикам и т. д.

Существуют следующие основные виды изомерии координационных соединений: *пространственная, ионизационная, координационная, связевая и изомерия лигандов*.

Пространственная изомерия (или *стереоизомерия*) включает в себя две разновидности: *геометрическую* изомерию и *оптическую* изомерию.

**Геометрическая изомерия** комплексных соединений обусловлена различным расположением лигандов относительно центрального атома. Число изомеров зависит как от строения комплексного соединения, так и от количества неодинаковых лигандов.

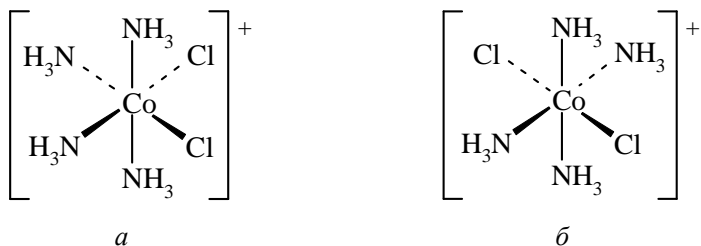
Квадратные комплексы типа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  могут иметь два варианта расположения лигандов в пространстве:



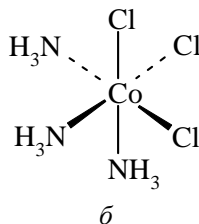
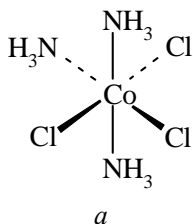
Если два одинаковых лиганда расположены рядом (*a*), то такое соединение называется *цис-изомером*, если по разные стороны от комплексообразователя, то — *транс-изомером* (*б*). Соответствующие префиксы «*цис-*» и «*транс-*» добавляют к химическим формулам и названиям комплексов: «*цис-* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ » — «*цис-дихлородиамминплатина*».

Как правило, транс-изомеры термодинамически более устойчивы и при благоприятных условиях (например, при нагревании) *цис*-соединение переходит в транс-соединение. Интересно отметить, что *цис*-дихлородиамминплатина обладает противоопухолевой активностью (цитотоксический препарат «*цис-платин*»), в то время как транс-изомер этим свойством не обладает.

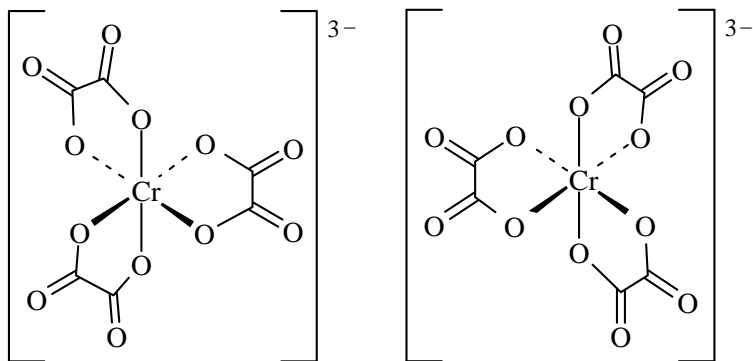
Октаэдрические комплексы типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  также могут существовать в виде двух геометрических *цис-* (*a*) и *транс-* (*б*) изомеров, так как в этом случае также возможны различные способы расположения лигандов:



Октаэдрические комплексы типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  могут существовать в виде двух геометрических изомеров, называемых *меридиональным* (а) и *фациальным* (б) изомерами:



**Оптическая (или зеркальная) изомерия** заключается в существовании двух форм, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, причём структуры этих форм не могут быть совмещены друг с другом в результате каких-либо поворотов. Такое свойство несовместимости называется *хиральностью*. Оптические изомеры иначе называются *энантиомерами*. Например, существует два энантиомера оксалатного комплекса хрома (III)  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ :

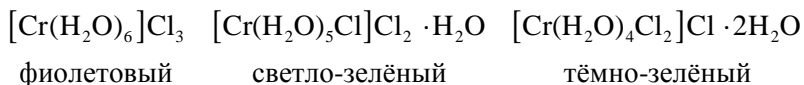


В молекулярной структуре энантиомеров не может быть плоскости симметрии и центра инверсии. Как следствие, такие вещества обладают *оптической активностью*: поворачивают плоскость поляризации света. Оптические изомеры, в отличие от геометрических, имеют совершенно одинаковые физико-химические свойства, за исключением того, что вращают поляризованный свет в противоположных направлениях и могут отличаться реакционной способностью в отношении других оптически активных веществ. Геометрические изомеры обладают различными физико-химическими свойствами, поскольку отличаются полярностью. Цис-изомеры полярны, а транс-изомеры неполярны, что приводит, например, к различной растворимости в полярных и неполярных растворителях.

**Ионизационная изомерия** состоит в неодинаковом распределении кислотных остатков между внутренней и внешней сферами, в результате чего соединения по-разному диссоциируют на ионы. Так, красно-фиолетовый  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  в водном растворе отщепляет сульфат-ион, а красный  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$  — бромид-ион.



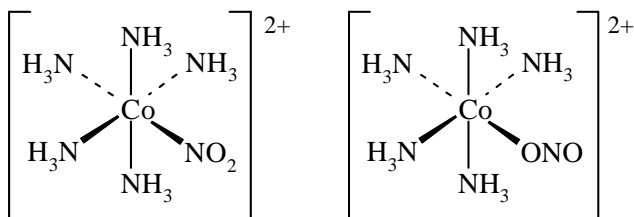
**Гидратная** (в общем случае — *сольватационная*) **изомерия** является частным случаем ионизационной изомерии и проявляется в неодинаковом распределении молекул воды между внутренней и внешней сферами. Например, гексагидрат хлорида хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  способен существовать в форме трёх модификаций:



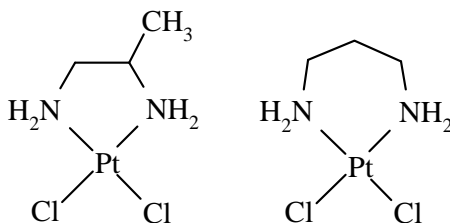
**Координационная изомерия** может возникнуть в том случае, если оба иона соли — комплексные, и лиганды по-разному распределены между атомами-комплекссообразователями. Примером может служить пара соединений:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Помимо координационной изомерии, известно также сходное явление так называемой *координационной полимерии*. Она проявляется, например, в существовании такого ряда комплексов, как  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ . Все они отвечают общей формуле  $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\}_n$ , где  $n = 1, 2$  и  $3$  соответственно.

**Связевая изомерия** наблюдается в случае, если амбидентатный лиганд в комплексах координируется различными способами:



Координация изомерных лигандов может привести к **изомерии лигандов**:



## 9.5. Химическая связь в координационных соединениях

**Основные аспекты электронного и геометрического строения координационных соединений.** Идею об участии обобществлённой электронной пары в образовании химической связи сформулировал Льюис в 1916 г. В дальнейшем эта гипотеза была обоснована с помощью квантовохимических расчётов, проведённых Гайтлером и Лондоном в 1927 г. Единичная химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью электронной пары, ло-

кализованной между ними («двухэлектронная двухцентровая связь»). В образовании кратной связи участвует столько электронных пар, чему равна кратность связи, но эти пары всё равно локализованы преимущественно между двумя атомами.

Число единичных химических связей, которые образует атом, равно его *валентности*. Существует два механизма образования единичной химической связи. В первом — связь образуется при перекрывании двух одноэлектронных облаков двух атомов, сопровождающемся спариванием электронов с противоположно направленными спинами. Такой механизм называется *обменным*. Во втором — один из атомов предоставляет для образования связи двухэлектронное облако, а второй атом — свободную орбиталь. Атом, предоставляющий электронную пару, называется *донором*, атом, предоставляющий вакантную орбиталь, — *акцептором*, а механизм, соответственно, называется *донорно-акцепторным*. Вне зависимости от способа образования связи связывающая электронная пара обобществляется двумя атомами, в соответствии с чем связь является *ковалентной*.

Валентность атома определяется не только количеством *валентных электронов* (одноэлектронных облаков), но и количеством электронных пар или (и) свободных орбиталей на внешнем электронном уровне. При описании химических связей в координационных соединениях, как правило, исходят из модели взаимодействия акцептора (центрального иона-комплексобразователя) и доноров (лигандов), поэтому донорно-акцепторный механизм образования связей иногда называют *координационным механизмом*.

Для объяснения геометрического строения молекул и ионов в 1931 г. Л. Полингом была предложена *концепция гибридизации атомных орбиталей*. Согласно этой концепции, химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», или *гибридных*, орбиталей. Гибридные орбитали в координационных соединениях также представляют собой линейную комбинацию (сумму с определёнными коэффициентами у слагаемых) исходных атомных орбиталей, причём такую, чтобы реализовалось более сильное перекрывание орбиталей и, как следствие, образовались бы более прочные связи. В результате получаются гибридные орбитали, которые обладают одинаковыми энергией и формой, определённой ориентацией в пространстве. Облака гибридных орбиталей эксцентричны, т. е. с большей электронной плотностью по одну сторону от ядра (в направлении возможного перекрывания). В гибридизации наряду с орбиталями, образующими  $\sigma$ -связи, участвуют и орбитали неподелённых электронных пар валентного уровня.

В частности, при описании октаэдрических комплексов рассматривают гибридизацию шести  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей, дающую шесть эквивалентных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра. Для такой гибридизации используются валентные  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбитали, а также  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, уровни энергии которых расположены либо непосредственно под валентными уровнями  $s$ - и  $p$ -орбиталей центрального атома, либо непосредственно над ними. В первом случае образуются «*внутриорбитальные*» (по Полингу) комплексы с

гибридизацией  $(n-1)d^2nsnp^3$ , во втором — «внешнеорбитальные» комплексы с гибридизацией  $nsnp^3nd^2$ . Выбор  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей среди остальных обусловлен ориентацией областей их максимальной электронной плотности вдоль шести осевых направлений октаэдра подобно трём  $p$ -орбиталям.

В таблице 9.2 приведены важнейшие типы гибридизации, встречающиеся в комплексных соединениях, и соответствующие им пространственные конфигурации комплексов.

Таблица 9.2

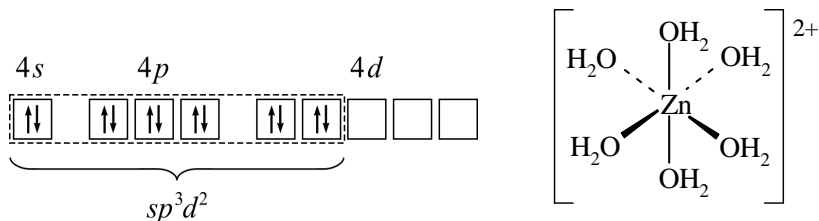
**Основные типы гибридизации орбиталей ионов-комплексобразователей и соответствующие пространственные конфигурации координационных соединений**

КЧ	Тип гибридизации	Конфигурация соединения
2	$sp$	Линейная
3	$sp^2$	Треугольная
4	$sp^3$	Тетраэдрическая
4	$d_{x^2-y^2}sp_xp_y$	Квадратная
5	$sp^3d_{z^2}, d_{z^2}sp^3$	Тригонально-бипирамидальная
6	$sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}, d_{z^2}d_{x^2-y^2}sp^3$	Октаэдрическая

Принципы концепции гибридизации рассмотрим на следующих примерах координационных соединений.

**Пример.**  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

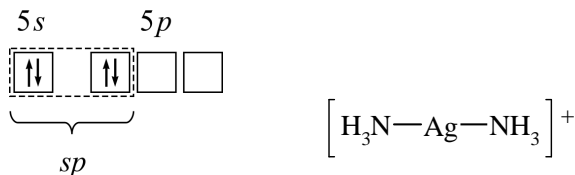
В соединениях атомы  $d$ -элементов имеют конфигурации  $(n-1)d^Nns^0$ , поскольку энергия  $(n-1)d$ -орбиталей оказывается ниже энергии  $ns$ -орбиталей. Нейтральный атом цинка имеет электронную конфигурацию  $4s^23d^{10}$ . Значит, ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^{10}4s^0$ , вакантными орбиталями валентного уровня, способными к образованию шести связей по донорно-акцепторному механизму, являются  $4s^0$ ,  $4p^0$  и  $4d^0$ . Молекулы воды предоставляют для образования связей шесть неподелённых электронных пар. Комбинация шести орбиталей — одной  $s$ -, трёх  $p$ - и двух  $d$ -орбиталей — приводит к  $sp^3d^2$ -гибридизации, соответствующей экспериментально установленному октаэдрическому строению аквакомплекса цинка:



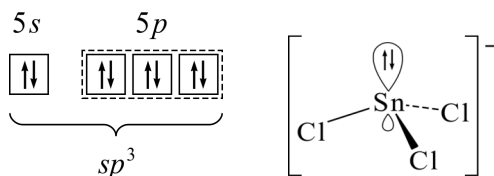
На этой и последующих схемах электронные пары лигандов обведены пунктиром.

**Пример.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .**

Атом серебра имеет электронную конфигурацию  $5s^1 4d^{10}$ . Катион  $\text{Ag}^+$  — конфигурацию  $4d^{10} 5s^0$ . Для образования двух связей по донорно-акцепторному механизму доступны свободные  $5s^0$ - и  $5p^0$ -орбитали катиона серебра. Тип гибридизации —  $sp$ . Донорами выступают молекулы аммиака, их двухэлектронные облака ( $sp^3$ -гибридные орбитали) перекрываются со свободными  $sp$ -гибридными орбиталями иона  $\text{Ag}^+$ , расположенными на одной оси, что соответствует линейной конфигурации аммиакатного катиона:

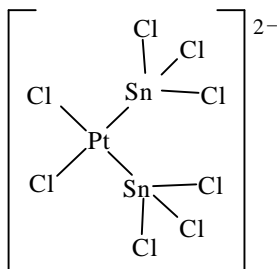
**Пример.  $[\text{SnCl}_3]^-$ .**

Атом олова в основном состоянии обладает конфигурацией  $5s^2 5p^2$ . Для образования катиона  $\text{Sn}^{2+}$  необходимо удалить два электрона с верхнего валентного подуровня — с  $5p$ -орбитали. Тогда конфигурация катиона  $\text{Sn}^{2+}$  станет  $5s^2 5p^0$ . Свободные  $5p^0$ -орбитали катиона металла доступны для формирования связей по донорно-акцепторному механизму. Донорами являются три хлорид-иона. Тип гибридизации  $sp^3$ , четыре гибридные орбитали ориентированы к вершинам тетраэдра, но только три из них перекрываются с двухэлектронными облаками хлоридных ионов, а четвертая остаётся несвязывающей орбиталью с неподелённой электронной парой:



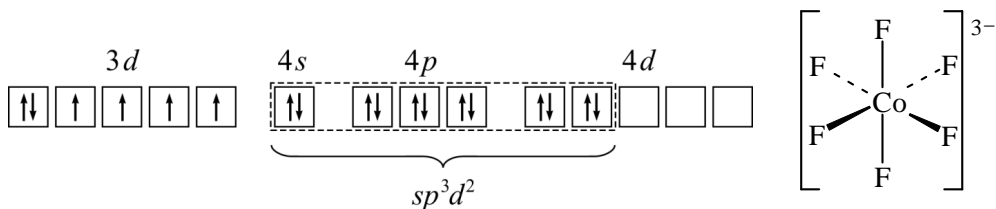
Комплексный анион  $[\text{SnCl}_3]^-$ , соответственно, имеет тригонально-пирамидальную структуру.

Интересно отметить, что наличие неподелённой электронной пары у аниона  $[\text{SnCl}_3]^-$  позволяет ему функционировать в качестве основания Льюиса (донора электронной пары). В частности, трихлорстаннат (II)-ион способен входить в качестве лиганда в состав внутренней сферы комплексов, приводя к образованию гетерометаллических кластерных соединений, например:



**Пример.**  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  — внешнеорбитальный.

Электронная конфигурация атома кобальта —  $4s^2 3d^7$ . Значит, ион кобальта  $\text{Co}^{3+}$  имеет конфигурацию  $3d^6 4s^0$ . Шесть электронов на  $3d$ -орбиталях располагаются в соответствии с правилом Гунда, т. е. по всем пяти  $d$ -орбиталям. Акцептировать шесть электронных пар фторид-ионов могут свободные  $4s^0$ -,  $4p^0$ - и  $4d^0$ -орбитали. Тип гибридизации —  $sp^3d^2$ , комплекс имеет октаэдрическое строение:



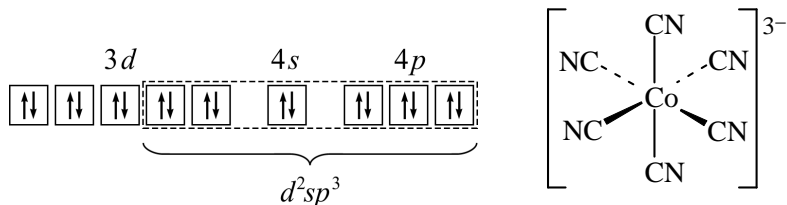
Четыре электрона на  $3d$ -орбиталях остаются неспаренными, благодаря чему комплексный анион  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  является парамагнитным (втягивается в магнитное поле). Эффективный магнитный момент (точнее, значение его спиновой составляющей в магнетонах Бора,  $\mu_B$ ) связан с количеством неспаренных электронов  $N$  приближенной формулой

$$\mu_{\text{эф}} = \mu_B \cdot \sqrt{N \cdot (N + 2)}. \quad (9.1)$$

Расчётная величина магнитного момента —  $\mu_{\text{эф}} = 4,90 \mu_B$ . Экспериментальное значение ( $5,8 \mu_B$  для соединения  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ) превышает расчётное из-за орбитального вклада в величину магнитного момента.

**Пример.**  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  — внутриорбитальный.

Итак, ион кобальта  $\text{Co}^{3+}$  имеет конфигурацию  $3d^6 4s^0$ . Поскольку рассматриваемый комплекс внутриорбитальный, в образовании связей по донорно-акцепторному механизму должны участвовать «внутренние»  $3d$ -орбитали катиона металла. Значит, шесть электронов на  $3d$ -орбиталях должны расположиться спин-спаренными (против правила Гунда). Это высвобождает  $3d_{x^2-y^2}$ - и  $3d_{z^2}$ -орбитали, которые со свободными  $4s^0$ - и  $4p^0$ -орбиталями катиона  $\text{Co}^{3+}$  могут акцептировать шесть электронных пар цианид-ионов. Тип гибридизации —  $d^2sp^3$ , комплекс также имеет октаэдрическое строение:

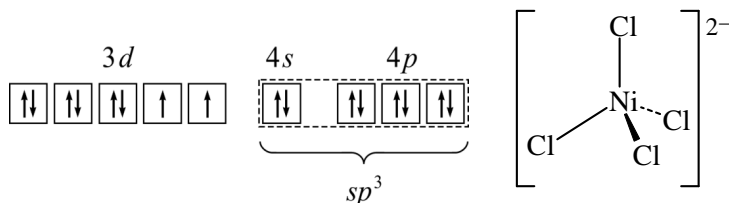


В отличие от фторидного комплекса кобальта  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  цианидный комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  не имеет неспаренных электронов, значит, должен быть диамагнитным, что и наблюдается на самом деле.

Внутриорбитальный комплекс  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  называется также *спин-спаренным*, или *низкоспиновым*, комплексом, а внешнеорбитальный комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  — *спин-свободным* или *высокоспиновым*.

**Пример.**  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  — внешнеорбитальный.

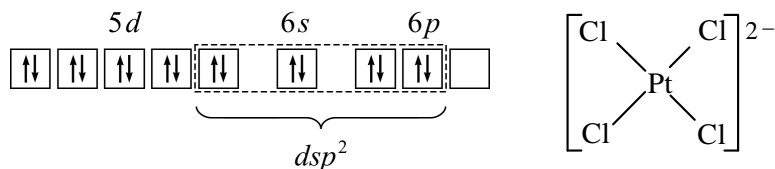
Атом никеля имеет электронную конфигурацию  $4s^2 3d^8$ . Катион  $\text{Ni}^{2+}$  —  $3d^8 4s^0$ . Восемь электронов на  $3d$ -орбиталях располагаются в соответствии с правилом Гунда. Для образования четырёх связей доступны свободные  $4s^0$ - и  $4p^0$ -орбитали катиона металла. Тип гибридизации —  $sp^3$ , комплексный анион имеет тетраэдрическую форму:



На  $3d$ -орбиталях никеля есть два неспаренных электрона, значит, анион  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  должен быть парамагнитным. И это действительно так: экспериментально установлено, что эффективный магнитный момент соли  $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2[\text{NiCl}_4]$  равен  $3,89 \mu_{\text{В}}$ . Расчётная величина спиновой составляющей магнитного момента —  $2,83 \mu_{\text{В}}$ . В данном случае наблюдается значительный вклад орбитальной составляющей в величину магнитного момента.

**Пример.**  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  — внутриорбитальный.

У атома платины в основном состоянии реализуется конфигурация  $6s^1 5d^9$ , у катиона  $\text{Pt}^{2+}$  —  $5d^8 6s^0$ . Комплекс внутриорбитальный, значит, восемь электронов на  $5d$ -орбиталях должны расположиться спин-спаренными, чтобы высвободить «внутреннюю»  $5d_{x^2-y^2}$ -орбиталь. Последняя вместе со свободными  $6s^0$ -,  $6p_x^0$ - и  $6p_y^0$ -орбиталями может участвовать в образовании четырёх связей с хлорид-ионами. Тип гибридизации —  $dsp^2$ , комплекс имеет квадратную конфигурацию:



Комплекс  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  должен быть диамагнитным, что и подтверждается экспериментально.

Внутриорбитальный комплекс  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  является спин-спаренным, или низкоспиновым, комплексом, а внешнеорбитальный  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  — спин-свободным, или высокоспиновым.

Концепция гибридизации успешно описывает структуру координационных соединений металлов, предсказывает существование как внутри-, так и внешнеорбитальных комплексов, но не позволяет сделать выбор между ними.

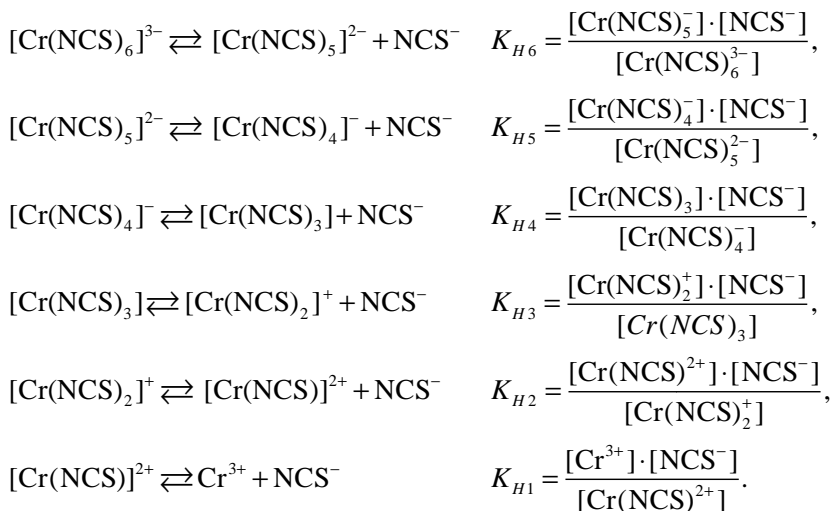
## 9.6. Диссоциация комплексных соединений

Комплексные соединения электролитного типа в растворах ведут себя как типичные *сильные электролиты*, т. е. практически необратимо диссоциируют:



Этот процесс протекает моментально и необратимо, поскольку связь между комплексным ионом и внешнесферными противоионами носит чисто ионный характер. В результате процесса электролитической диссоциации внешнесферные и комплексные ионы высвобождаются, что позволяет им проявлять все свои характерные свойства, как это и было продемонстрировано.

Комплексные ионы, в свою очередь, диссоциируют как *слабые электролиты*, т. е. *обратно, по отдельным ступеням* и обычно в *незначительной степени*:



Такой характер диссоциации комплексных ионов обусловлен значительной долей ковалентной составляющей в химической связи, реализуемой между ионом-комплексобразователем и лигандами. Именно из-за малой степени диссоциации часто бывает трудно экспериментально обнаружить в растворе частицы, входящие в состав комплексных ионов.

Каждая ступень диссоциации подчиняется закону действующих масс, а значит, количественно описывается константой равновесия, называемой *ступенчатой* (или *последовательной*) *константой нестойкости* (или *неустойчивости*)  $K_{Hi}$ .

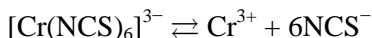
Мерой термодинамической устойчивости комплексного соединения является *общая (суммарная) константа нестойкости*  $K_{H(1-n)}$ , равная произведению ступенчатых констант:

$$K_{H(1-n)} = \prod_{i=1}^n K_{Hi}.$$

В этой формуле  $n$  — количество лигандов в составе внутренней сферы. Так, для рассматриваемого комплексного иона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  выражение общей константы нестойкости имеет следующий вид:

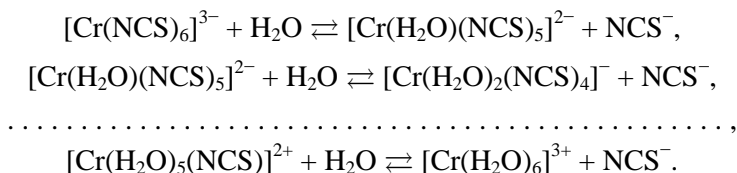
$$K_{H(1-6)} = K_{H1} \cdot K_{H2} \cdot K_{H3} \cdot K_{H4} \cdot K_{H5} \cdot K_{H6} = \frac{[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{NCS}^-]}{[\text{Cr}(\text{NCS}_6^{3-})]}.$$

Однако следует помнить, что соответствующее этому выражению равновесие



не является одностадийным, поскольку, как показано выше, процессы диссоциации комплексных частиц происходят *ступенчато*.

При рассмотрении приведённых выше уравнений процессов диссоциации комплекса  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$  можно сделать неверный вывод о постепенном снижении КЧ хрома с шести до нуля. Дело в том, что эти уравнения условны. На самом деле в растворе происходят процессы замещения лигандов на молекулы растворителя («сольволитическая диссоциация»), и продукты диссоциации остаются координационно-насыщенными:



и в данном примере КЧ хрома сохраняется неизменным. Таким образом, рассматриваемые процессы «диссоциацией» называются условно, а формулы промежуточных комплексных ионов записывают упрощённо: без координированных молекул воды, которые подразумеваются.

Основными причинами систематического изменения констант являются:

- возрастание пространственных затруднений при увеличении числа лигандов, если они обладают большими размерами, чем молекулы воды;
- электростатическое расталкивание (для заряженных лигандов).

В справочниках часто приводятся значения не самих констант, а их *показателей*, т. е. значения отрицательных логарифмов констант нестойкости:

$$pK_{H(1-n)} = -\lg K_{H(1-n)},$$

откуда

$$K_{H(1-n)} = 10^{-pK_{H(1-n)}}.$$

Как было указано выше, константы нестойкости характеризуют термодинамическую устойчивость комплексных соединений. Устойчивыми называют соединения с малыми значениями констант нестойкости и, наоборот, неустойчивыми — комплексы, имеющие большие константы нестойкости. Чем выше устойчивость комплекса, тем меньше будет в растворе свободных ионов-комплексобразователей.



Устойчивость изменяется в очень широких пределах. Хлоридный комплекс меди  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , например, практически полностью диссоциирует в водном растворе, а константа нестойкости красной кровяной соли  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  составляет  $\sim 10^{-44}$ , значит, внутренняя сфера комплекса практически не диссоциирует.

Ступенчатые константы нестойкости позволяют рассчитать концентрацию каждой из комплексных форм, находящихся в растворе координационного соединения: исходного комплексного иона, промежуточных комплексных ионов и свободного иона-комплексобразователя.

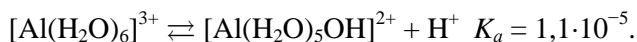
## 9.7. Кисотно-основные свойства

При координации лигандов происходит перераспределение их электронной плотности, а у многоатомных лигандов к тому же в той или иной степени изменяется структура (т. е. они деформируются). Как следствие, результатом комплексобразования часто является изменение свойств лиганда по сравнению со свойствами, которые он проявляет в свободном состоянии.

Наиболее характерный пример такого эффекта — усиление кислотных свойств протонсодержащих лигандов во внутренней сфере координационных соединений. В роли таких лигандов могут выступать  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и др. Установлено, что кислотные свойства главным образом определяются следующими факторами:

- кислотными свойствами лиганда в свободном состоянии,
- зарядом центрального иона,
- зарядом комплексного иона.

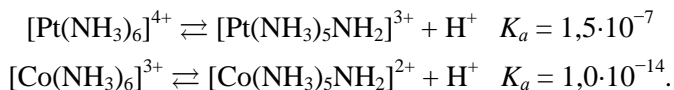
В качестве примера рассмотрим случай координации молекулы воды. Попадая во внутреннюю сферу комплекса, молекула воды оказывается в электростатическом поле положительно заряженного иона-комплексобразователя, что приводит к её дополнительной поляризации (сверх той, которая наблюдается в свободной молекуле и которая обусловлена разницей в электроотрицательности атомов кислорода и водорода). Дополнительная поляризация выражается в том, что степень ионного характера связей О–Н усиливается, а это способствует более лёгкому их разрыву по гетеролитическому механизму. В результате координированная молекула воды становится более сильной кислотой, чем свободная молекула воды:



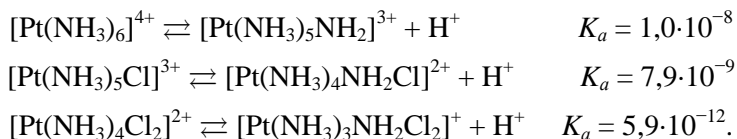
Зависимость кислотных свойств от заряда центрального атома можно видеть на примере аквакомплексов железа:



Чем выше заряд центрального иона, тем сильнее отталкивание протона и сильнее кислотные свойства. То же самое наблюдается и в случае аммиачных комплексов (аммиакатов):

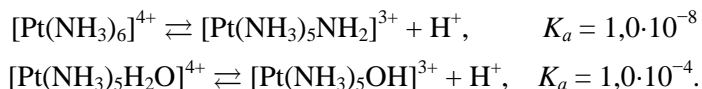


Чем выше заряд комплексного иона, тем сильнее выражены его кислотные свойства:



Это становится понятным, если учесть, что при более высоком заряде усиливается отталкивание протона и усложняется его обратное присоединение.

Если к одному и тому же центральному атому координированы разные лиганды, то протон будет отщепляться от той молекулы, кислотные свойства которой в свободном состоянии сильнее. Это видно из следующего примера:



Образование координационных соединений в растворах и изменение реакционной способности координированных ионов и молекул следует учитывать не только для водных растворов, но и при использовании других растворителей.

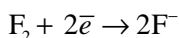
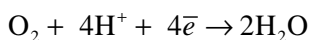
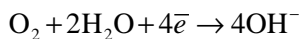
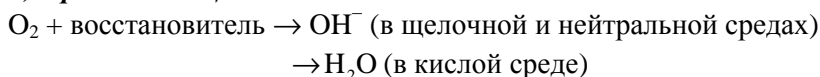
# ПРИЛОЖЕНИЕ

(справочное)

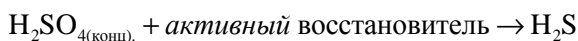
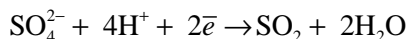
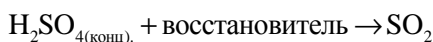
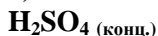
## Окислительно-восстановительные переходы важнейших окислителей и восстановителей

### Окислители

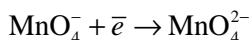
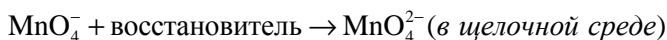
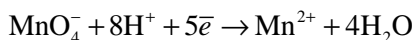
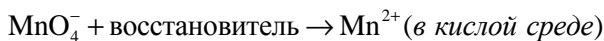
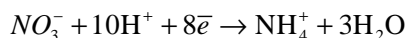
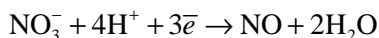
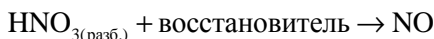
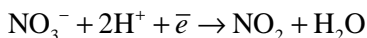
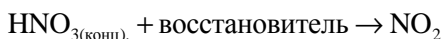
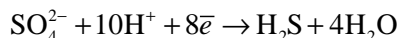
#### а) Простые вещества:



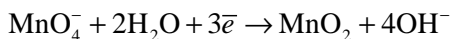
#### б) Высшие кислородные кислоты и их соли:



(например, с активным металлом Zn, Mg, Al или KI)

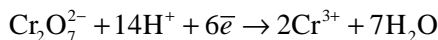
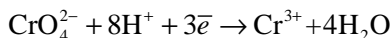


$\text{MnO}_4^- + \text{восстановитель} \rightarrow \text{MnO}_2$  (в нейтральной среде)

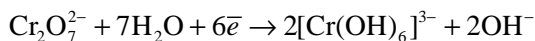
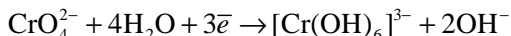


**$\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )**

$\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) + восстановитель  $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$  (в кислой среде)



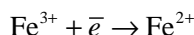
$\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) + восстановитель  $\rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  (в щелочной среде)



**в) Ионы металлов в высших степенях окисления:**

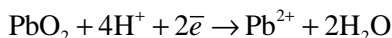
**$\text{Fe}^{3+}$**

$\text{Fe}^{3+} + \text{восстановитель} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$



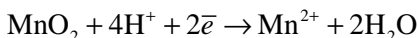
**$\text{PbO}_2$**

$\text{PbO}_2 + \text{восстановитель} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  (в кислой среде)



**$\text{MnO}_2$**

$\text{MnO}_2 + \text{восстановитель} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  (в кислой среде)



### Восстановители

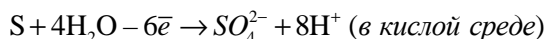
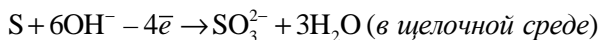
**а) Простые вещества:**

$\text{M} + \text{окислитель} \rightarrow \text{M}^{n+}$  (металл в кислой среде)

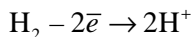
$\text{M} + \text{окислитель} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n$  (металл в щелочной среде)

$\text{M} + \text{окислитель} \rightarrow [\text{M}(\text{OH})_{2n}]^{n-}$  (амфотерный металл в щелочной среде)

$\text{S} + \text{окислитель} \rightarrow \text{SO}_2, \text{SO}_4^{2-}$

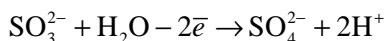
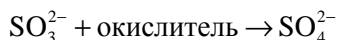


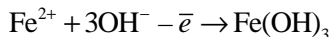
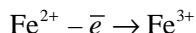
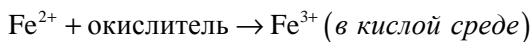
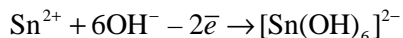
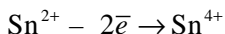
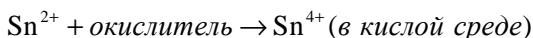
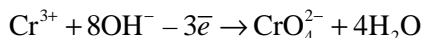
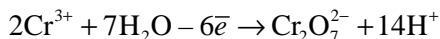
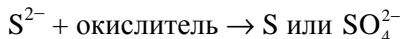
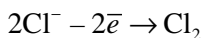
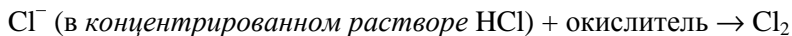
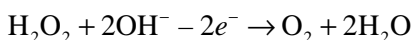
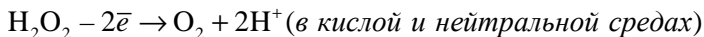
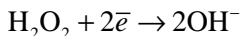
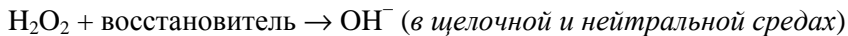
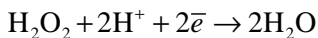
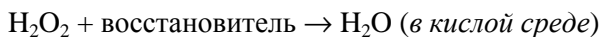
$\text{H}_2 + \text{окислитель} \rightarrow \text{H}^+$

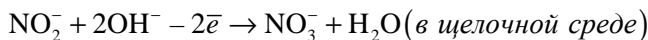
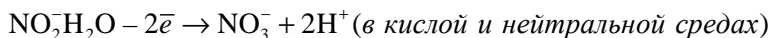
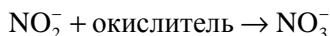
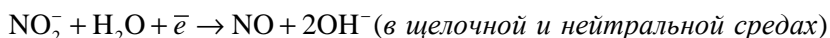
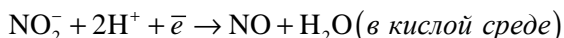


**б) Низшие кислородные кислоты и их соли:**

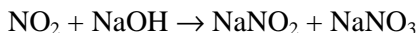
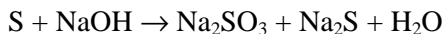
$\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



**в) Ионы металлов в низших степенях окисления:****Fe<sup>2+</sup>****Sn<sup>2+</sup>****Cr<sup>3+</sup>****г) Анионы неметаллов:****Окислительно-восстановительная двойственность****H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

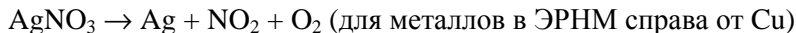
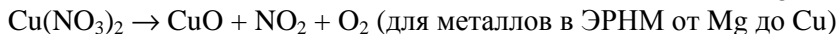
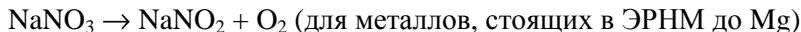
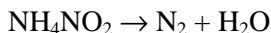
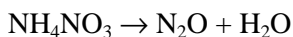


### Реакции диспропорционирования



### Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления

(при нагревании твердых солей)



### Реакции термического разложения некоторых химических соединений

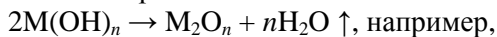
При их нагревании (обычно  $t \sim 100 \div 150^\circ\text{C}$ ) или прокаливании ( $t > 600^\circ\text{C}$ ) многие вещества претерпевают химические превращения, протекающие как по окислительно-восстановительному механизму, так и без изменения степеней окисления. Рассмотрим некоторые наиболее важные типы таких реакций.

Оксиды, как правило, не разлагаются,

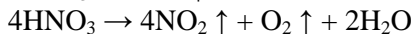
Исключение: оксиды ртути (II) и свинца (IV)

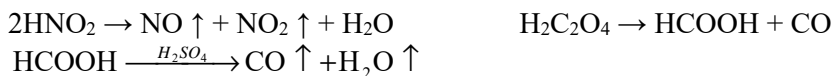


Среди оснований не разлагаются только гидроксиды щелочных металлов, а все остальные разлагаются согласно схеме:



Из кислот разлагаются



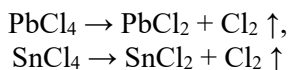


А остальные при нагревании не разлагаются.

При нагревании **не разлагаются** следующие **соли**:

- фосфаты — соли фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- силикаты — соли кремниевой  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
- сульфиды — соли сероводородной  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- ацетаты — соли уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
- иодиды — соли йодоводородной  $\text{HI}$ ;
- бромиды — соли бромоводородной  $\text{HBr}$ ;
- хлориды — соли соляной  $\text{HCl}$ , *исключение*: тетрахлориды свинца и

олова:



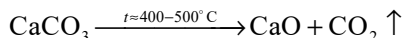
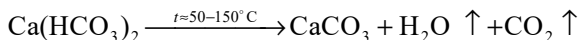
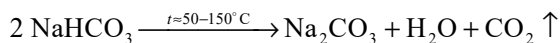
Из солей азотистой  $\text{HNO}_2$  разлагается только нитрит кальция



У серной кислоты к нагреванию устойчивы средние и кислые соли щелочных металлов.

Разлагаются следующие соли:

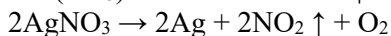
- все *соли угольной кислоты* (кроме  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), например,



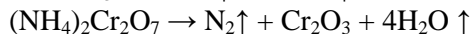
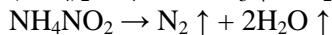
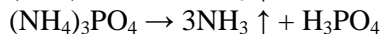
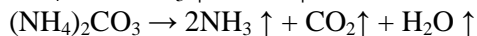
- все *соли азотной кислоты*, причем состав продуктов разложения зависит от того, какое положение в электрохимическом ряду напряжений металлов занимает металл, катион которого входит в состав соли:



Например,

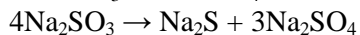
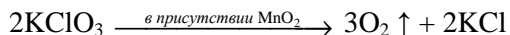


- все соли аммония в соответствии с уравнениями



*Кристаллогидраты солей* отщепляют воду при нагревании до 150–300°C.

Разложение некоторых солей применяется для получения других веществ, например





## ЛИТЕРАТУРА

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. — 4-е изд., испр. — М. : Высшая школа, 2001. — 743 с. : ил.
2. *Суворов, А. В.* Общая химия : учебник для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 5-е изд., испр. — СПб. : Химиздат, 2007. — 624 с. : ил.
3. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов : в 2 т. Т. 1 : Теоретические основы химии / под ред. А. Ф. Воробьева. — М. : Академкнига, 2007. — 371 с.
4. *Хьюи, Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987. — 596 с.
5. *Кукушкин, Ю. Н.* Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. — М. : Высшая школа, 1985. — 442 с.
6. *Гольбрайх, З. Е.* Практикум по неорганической химии / З. Е. Гольбрайх. — 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Альянс, 2008. — 349 с.
7. *Хомченко, Г. П.* Пособие по химии для поступающих в вузы / Г. П. Хомченко. — 4-е изд., испр. и доп. — М. : Новая Волна, 2002. — 480 с. : ил.
8. *Петров, М. И.* Неорганическая химия : учебник для техникумов / М. И. Петров, Л. А. Михилев, Ю. Н. Кукушкин. — 4-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1989. — 544 с.
9. *Оганесян, Э. Т.* Руководство по химии поступающим в вузы : справ. пособие / Э. Т. Оганесян. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 1991. — 464 с.
10. *Макареня, А. А.* Повторим химию: для поступающих в вузы : практ. пособие / А. А. Макареня. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 1989. — 271 с.
11. *Семенов, И. Н.* Готовимся к экзамену по химии / И. Н. Семенов. — СПб. : Изд-во С.-Петербургского ун-та; Учебная книга, 1996. — 80 с.
12. *Бусев, А. И., Ефимов, И. П.* Определения, понятия, термины в химии : пособие для учащихся / А. И. Бусев, И. П. Ефимов. — 3-е изд., перераб. — М. : Просвещение, 1981. — 192 с.
13. Основы номенклатуры неорганических веществ / под ред. Б. Д. Степина. — М. : Химия, 1983. — 112 с.
14. *Слейбо, У.* Общая химия / У. Слейбо, Т. Персонс. — М.: Мир, 1979. — 550 с.
15. *Некрасов, Б. В.* Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов — М. : Химия, 1973. — 656 с.
16. *Полинг, Л.* Общая химия / Л. Полинг. — М. : Мир, 1968. — 640 с.
17. *Коттон, Ф.* Основы современной химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. — М. : Мир, 1979. — 500 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая химия.....	3
Введение.....	3
1. Основные понятия, стехиометрические законы, формулы и определения.....	4
1.1. Атомные, молекулярные и молярные массы.....	4
1.2. Закон сохранения энергии.....	6
1.3. Закон постоянства состава.....	7
1.4. Закон эквивалентов.....	8
1.5. Закон кратных отношений.....	10
1.6. Газовые законы.....	10
1.7. Определение атомных масс.....	12
2. Строение атома.....	13
2.1. Современные представления о микрочастицах.....	13
2.2. Квантово-механическая модель атома.....	15
2.3. Энергетические состояния электрона в атоме водорода.....	19
2.4. Многоэлектронные атомы. Принципы заполнения электронных орбиталей.....	20
2.5. Строение валентных орбиталей атомов элементов и их положение в Периодической системе.....	23
2.6. Периодические свойства атомов. Атомные радиусы, потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.....	27
3. Химическая связь.....	30
3.1. Электронные модели химической связи.....	30
3.2. Описание химической связи в молекуле водорода. Кривая потенциальной энергии.....	31
3.3. Типы химической связи.....	32
3.4. Механизмы образования химической связи.....	33
3.5. Основные характеристики химической связи.....	35
3.6. Метод валентных связей (МВС) для описания многоатомных молекул.....	37
3.7. Теория гибридизации.....	40
4. Основные классы неорганических соединений. Номенклатура.....	46
4.1. Химические элементы и простые вещества.....	46
4.2. Химические формулы сложных веществ.....	47
4.3. Бинарные соединения.....	51
4.4. Гидроксиды.....	57
4.5. Соли.....	61
4.6. Галогенангидриды.....	66
5. Термохимия и термодинамика.....	68
5.1. Основные понятия и определения.....	68
5.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия.....	72
5.3. Законы термохимии. Закон Гесса.....	75
5.4. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.....	79
5.5. Энергия Гиббса. Направление протекания химических процессов.....	82

6. Кинетика.....	86
6.1. Основные понятия химической кинетики .....	86
6.2. Влияние концентрации реагентов на скорость химической реакции. Закон действующих масс.....	89
6.3. Влияние температуры на скорость химических реакций .....	91
6.4. Кинетика каталитических процессов.....	93
6.5. Кинетика обратимых и необратимых реакций. Константа равновесия .....	94
7. Равновесия в растворах электролитов.....	97
7.1. Основные понятия теории растворов.....	97
7.2. Способы выражения состава раствора.....	99
7.3. Растворы электролитов .....	99
7.4. Равновесия в растворах электролитов.....	101
7.5. Представления о кислотах и основаниях с позиций теории электролитической диссоциации .....	105
7.6. Вычисление концентраций ионов и pH в растворах кислот и оснований .....	107
7.7. Ионные реакции в растворах электролитов .....	110
7.8. Гидролиз солей .....	115
8. Окислительно-восстановительные процессы.....	120
8.1. Характерные особенности окислительно-восстановительных реакций ....	120
8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций .....	121
8.3. Окислительно-восстановительные свойства элементов в зависимости от строения их атомов.....	122
8.4. Составление уравнений окислительно-восстановительных превращений .....	123
8.5. Особенности взаимодействия металлов и неметаллов с растворами кислот и оснований .....	129
8.6. Электролиз .....	132
9. Основные понятия химии координационных соединений .....	136
9.1. Общие положения .....	136
9.2. Состав координационных соединений.....	136
9.3. Номенклатура координационных соединений.....	140
9.4. Изомерия комплексных соединений .....	142
9.5. Химическая связь в координационных соединениях .....	144
9.6. Диссоциация комплексных соединений .....	150
9.7. Кислотно-основные свойства.....	152
Приложение .....	154
Литература .....	160

# ГДЕ КУПИТЬ

## ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги,  
достаточно обратиться в любую из торговых компаний  
Издательского Дома «ЛАНЬ»:

**по России и зарубежью**

«ЛАНЬ-ТРЕЙД»

РФ, 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, 1

тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82

тел./факс: (812) 412-54-93

e-mail: trade@lanbook.ru

ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**

«ЛАНЬ-ПРЕСС»

109263, Москва, 7-ая ул. Текстильщиков, д. 6/19

тел.: (499) 178-65-85

e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**

«ЛАНЬ-ЮГ»

350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1

тел.: (861) 274-10-35

e-mail: lankrd98@mail.ru

## ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

**Global F5**

<http://globalf5.com/>