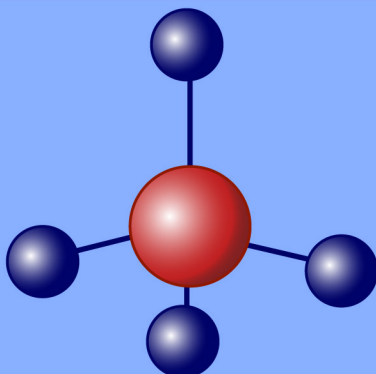


Н.А. Скорик  
В.В. Козик

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

---

Лабораторные, семинарские  
и практические занятия



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**Н.А. Скорик, В.В. Козик**

# **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**Лабораторные, семинарские  
и практические занятия**

*Третье издание*

**Рекомендовано**

*Министерством общего и профессионального образования  
Российской Федерации в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по направлению и специальности «Химия»*

**Томск  
2006**

**УДК 546**  
**ББК 24.1**  
**С444**

**Скорик Н.А., Козик В.В.**

**С444** Общая химия: Лабораторные, семинарские и практические занятия: Учебное пособие. – 3-е изд. – Томск: Томский государственный университет; ИД «СКК-ПРЕСС», 2006. – 448 с.

**ISBN 5-94621-202-8**

Учебное пособие содержит десять тем, которые охватывают весь материал курса общей химии, представленного семью модулями.

В каждой теме имеются теоретическая часть, план семинара с упражнениями и литературой к нему, задания для подготовки к лабораторной работе и для самостоятельной работы; описание лабораторной работы. Лабораторные опыты по закономерностям протекания химических реакций, растворимости веществ, свойствам растворов, комплексным соединениям проводятся в водных растворах.

В книге приводятся методические материалы к курсу общей химии (модульная структура курса, суммарный рейтинг курса, макеты заданий для текущего, промежуточного и итогового контроля знаний, рабочая программа курса и литература к нему).

Для студентов первого курса химических специальностей высших учебных заведений.

**УДК 546**  
**ББК 24.1**

Рецензент:

доктор химических наук, профессор Л.Н. Курина

ISBN 5-94621-202-8

© Н.А. Скорик, В.В. Козик, 2006  
© Томский государственный университет, 2006  
© ЗАО ИД «СКК-ПРЕСС», 2006

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В современном образовании центр тяжести перенесен на самостоятельную работу студентов. Поэтому источником знаний являются не только общие, но и специальные учебники, сборники задач и упражнений, методические разработки по отдельным разделам курса, обучающе-контролирующая компьютерная система и др.

Новые технологии подготовки специалистов предусматривают существование гибких учебных планов, рейтинговой системы контроля и оценки качества знаний, а также модульный принцип построения учебных курсов.

Особенно четкой организации самостоятельной работы студентов, наличия учебных пособий требует рейтинговая система оценки качества знаний: необходимо создание общего банка вопросов, задач, упражнений, поскольку в рейтинговой системе должно быть все заранее продумано, заготовлено и оценено в баллах.

Данное учебное пособие написано в соответствии с программой по общей химии для государственных университетов (направление 510500 – химия) с использованием известной учебной и методической литературы, опыта работы ведущих университетов страны и накопленного кафедрой неорганической химии Томского университета опыта работы со студентами первого курса химического факультета.

Курс общей химии в книге представлен семью самостоятельными разделами (модулями):

1. Химия – экспериментальная наука. Элементы техники лабораторных работ (темы 1, 2).
2. Основные понятия химии. Основы атомно-молекулярного учения (тема 3).
3. Закономерности протекания химических реакций (тема 4).
4. Растворы, их свойства (темы 5, 6, 7).
5. Теории строения атома, периодический закон и система. Закономерности периодической системы (тема 9).
6. Теории химической связи, учение о валентности (тема 9).
7. Комплексные соединения (темы 8, 9).

Пособие содержит все методические материалы, необходимые для текущего контроля знаний по указанным модулям: даны вопросы, задачи, уп-

ражнения для подготовки к лабораторным работам, задания для самостоятельной работы. К развернутым планам семинаров прилагаются упражнения, список рекомендуемой литературы. Каждая тема содержит краткое теоретическое описание.

В книге приводятся также методические материалы (тема 10), содержащие оценку в баллах (рейтинг) текущего, промежуточного и итогового контроля, осуществляемого на кафедре неорганической химии, а также примеры макетов заданий для промежуточного и итогового контроля; даны рекомендации к составлению отчетов по лабораторным работам, рабочая программа и список литературы к курсу общей химии.

Учебное пособие снабжено справочными данными (в приложениях), ответами на задачи и списком использованной литературы.

## **Тема 1**

### **ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

Химия является увлекательной экспериментальной наукой. Чтобы правильно проводить экспериментальные работы по химии, необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, химической посудой, весами, техникой проведения основных лабораторных операций (взвешивание, мытье посуды, фильтрование, упаривание, кристаллизация, получение и собирание газов, нагревание и охлаждение веществ, их сушка, определение некоторых физических констант веществ и др.), научиться выполнять правила техники безопасности и правила поведения в лаборатории.

#### **1.1. Правила работы в лаборатории**

При работе в лаборатории студент должен соблюдать следующие правила:

1. Перед каждой лабораторной работой необходимо изучить теоретический материал, выполнить домашнюю подготовку к данной работе, прочесть описание работы и уяснить методику эксперимента.
2. Лабораторные работы выполняются индивидуально, за исключением работ, которые по указанию преподавателя выполняются двумя или более студентами.
3. Соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкциях по технике безопасности и в описании лабораторной работы.
4. Рабочее место не загромождать ненужными предметами, содержать его в чистоте. После окончания работы привести рабочее место в порядок, выключить газ, воду, электрические приборы, вытяжную вентиляцию.
5. Методические руководства, книги, лабораторный журнал оберегать от попадания на них реактивов, воды.
6. Реактивы общего пользования не уносить на свое рабочее место; закрывая склянки с реактивами, не путать пробки; при вылипании жидких реактивов из склянки последнюю нужно держать так, чтобы этикетка с над-

писью была сверху; сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем; избыток реактива ни в коем случае не вносить в склянку или банку, из которой он был взят; остатки растворов, содержащих серебро, ртуть, бром, йод, фосфор, выливать в специальные банки, находящиеся под тягой.

7. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты и все необходимое для оказания первой медицинской помощи.

## **1.2. Меры предосторожности при работе**

Во избежание несчастных случаев при выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать правила техники безопасности:

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами проводить под тягой. Упаривать кислоты и кислые растворы нужно в вытяжном шкафу.

2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводить вдали от огня. При случайном их воспламенении необходимо уметь пользоваться простейшими средствами огнетушения: водой, песком, асбестовым одеялом, огнетушителем.

3. При нагревании раствора в пробирке ее нужно держать так, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего и его соседей. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью в стакане или колбе.

4. При испытании газа на запах не подносить пробирку к носу, а ощущать запах издали, направляя струю газа движением руки от пробирки к себе. Такие газы, которые являются сильными ядами (арсин, фтороводород), нюхать нельзя.

5. При работе со щелочными металлами остерегаться воды, остатки сдавать лаборанту, не бросать в мусорные баки и раковину.

6. Твердые щелочи необходимо брать щипцами или пинцетом, при их измельчении обязательно надевать защитные очки. Не оставлять крупинки щелочей на рабочем месте.

7. При разбавлении концентрированных кислот их осторожно и небольшими порциями вливать в воду, а не наоборот.

8. Работу с ртутью необходимо проводить на специальных подносах.

9. В лаборатории не принимать пищу, после окончания работы тщательно вымыть руки.

### **1.3. Оказание первой помощи при работе в лаборатории**

При несчастном случае работающие в лаборатории должны уметь оказать пострадавшему первую помощь.

1. При ранении стеклом необходимо убедиться в отсутствии в ране стекла, обернуть кожу вокруг ранки ватой, смоченной спиртом, смазать йодом и забинтовать пораненное место.

2. При химическом ожоге наложить сначала повязку из спиртового раствора таннина или 3%-го раствора перманганата калия, а затем повязку с мазью от ожога.

3. При попадании на кожу брызг кислот или щелочей нужно немедленно обмыть пораженное место большим количеством воды, затем 2%-м раствором пищевой соды или 1%-м раствором борной кислоты соответственно и наложить компресс из спиртового раствора таннина или 3%-го раствора перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи обратиться к врачу.

4. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды, после чего сразу же обратиться к врачу.

5. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода пострадавшего вывести на воздух, обратиться к врачу.

6. При ожогах фосфором необходимо удалить тампоном с поверхности тела остатки фосфора, наложить на обожженное место повязку, смоченную 2%-м раствором сульфата меди, и обратиться к врачу.

### **1.4. Рекомендации к составлению отчета по лабораторной работе**

После выполнения каждого опыта все наблюдения и результаты необходимо занести в лабораторный журнал чернилами. Записи должны быть аккуратными, с широкими интервалами между строчками и с полями.

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие сведения:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) номер работы и ее название;
- 3) цель работы;
- 4) задание;
- 5) теоретическое введение (основные закономерности, уравнения реакций, предварительные расчеты, выбор метода);



6) экспериментальная часть (рисунок или схема прибора, реактивы, посуда, краткое описание хода работы с указанием качественных признаков реакции – изменение цвета раствора; выпадение осадка или его растворение; выделение газа, его цвет и запах; нагревание или охлаждение системы и др.; вопросы техники безопасности; уравнения всех протекающих реакций);

7) результаты измерений (таблицы, графики);

8) расчеты, если работа носит количественный характер; оценка погрешности результатов;

9) обсуждение полученных результатов (сравнение с теоретически ожидаемыми величинами, зависимостями, закономерностями; сравнение с литературными данными);

10) выводы (необходимо вспомнить, что было целью эксперимента, осмыслить полученные результаты опытов и использовать их для выводов).

На обложке или на первой странице лабораторного журнала должны быть написаны фамилия студента, инициалы, номер группы.

## **1.5. Элементы техники лабораторных работ**

В литературе, помещенной в конце темы, читатель найдет подробные сведения об оборудовании лабораторий, применяемых приборах, химической посуде, а также технике химического эксперимента.

В данном разделе кратко рассмотрены основные приборы, посуда и операции, употребляемые в лаборатории. Часть такого материала содержится в описаниях лабораторных работ данного пособия.

### ***1.5.1. Взвешивание***

Точность определения в лабораторном практикуме таких величин, как молекулярная, эквивалентная и атомная массы, растворимость и др., зависит от точности взвешивания.

Для точных взвешиваний в лаборатории применяются теххимические весы (точность взвешивания  $\pm 0,01$  г) и аналитические весы (точность взвешивания  $\pm 0,0001$  г). При работе с весами необходимо соблюдать следующие правила взвешивания:

1. Теххимические весы (рис. 1) монтируются на столе, поэтому переносить их или сдвигать с места не разрешается.

2. Перед взвешиванием необходимо проверить по отвесу 1 правильность установки весов. Если весы установлены неправильно, их устанавливают в нужное положение вращением установочных винтов 2, на которых стоят весы.

3. Для определения нулевой точки весов необходимо поднять коромысло весов 3 с помощью ручки арретира 4. Если стрелка 5 неодинаково отклоняется от средней черты на шкале 6, то весы регулируют осторожным вращением грузиков 7, находящихся на концах коромысла. Открывать и закрывать арретир всегда нужно медленным и плавным движением, а не рывком.

4. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, разновес – на правую. Взвешиваемые вещества непосредственно на чашку весов не помещают. Сначала взвешивают кальку или часовое стекло, затем их взвешивают с веществом и по разности находят массу вещества. Едкие щелочи, гигроскопичные вещества взвешивают в бюксах (рис. 2).

5. Снимать с чашек весов и класть на них взвешиваемые предметы и разновесы можно только после арретирования весов.

Гирьку, приблизительно соответствующую массе вещества, берут пинцетом и помещают на правую чашку весов. Если масса гирьки больше массы предмета, то ее заменяют меньшей, и так до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Затем подсчитывают общую массу разновесок и составляют пинцетом их в ящик в соответствующие гнезда.

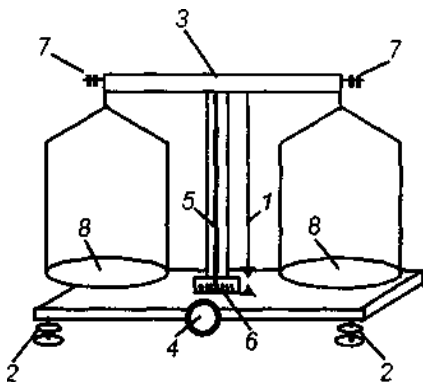


Рис. 1. Технохимические весы: 1 – отвес; 2 – установочный винт; 3 – коромысло; 4 – ручка арретира; 5 – стрелка; 6 – шкала; 7 – поворотные грузики; 8 – чашки

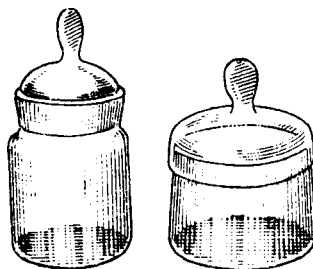


Рис. 2. Бюксы

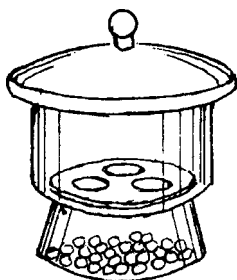


Рис. 3. Эксикатор

Не допускать ни малейшего загрязнения гирь, ибо это приводит к их коррозии и изменению массы!

6. Нельзя ставить на чашки весов нагретые предметы. Нагретые тигли, чашки перед взвешиванием охлаждают в эксикаторах (рис. 3) до комнатной температуры. На дно эксикатора помещают вещества, поглощающие воду ( $P_4O_{10}$ ,  $CaCl_2$ , конц.  $H_2SO_4$ ), или углекислый газ (KOH, натронная известь).

### 1.5.2. Нагревание и сушка

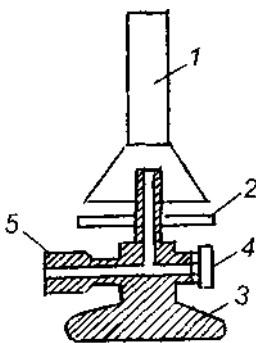


Рис. 4. Горелка Теклю:  
1 – трубка; 2 – диск;  
3 – подставка; 4 –  
винт; 5 – трубка для  
подачи газа

Для нагревания применяют газовые и спиртовые горелки, электрические плиты, бани, муфельные, трубчатые печи, колбонагреватели, сушильные шкафы и др. Газовая горелка Теклю (рис. 4) состоит из трубки 1 с конусообразным расширением книзу; диска 2, которым регулируется приток воздуха; подставки 3, имеющей канал 5 для подачи газа в горелку; винта 4, с помощью которого регулируется приток газа в горелку.

При зажигании горелки закрывают доступ воздуха, привернув диск 2 вплотную к расширению горелки. Открыв газовый кран, через 2–3 с зажигают газ (зажженную спичку подносят к верхнему отверстию горелки в направлении снизу вверх) и диском регулируют подачу воздуха в горелку, пока пламя из светящегося и коптящего не превратится в несветящееся. Большой

приток воздуха гасит пламя в верхней части горелки, и газ начинает гореть внутри горелки. В этом случае нужно закрыть газовый кран, после охлаждения горелки зажечь ее вновь.

В хорошо отрегулированном пламени горелки различаются три зоны (рис. 5). В голубоватом конусе *a* отсутствует горение, здесь газ смешивает-

ся с воздухом. В конусе *б* (восстановительная светящаяся часть пламени) происходит неполное сгорание газа, в конусе *в* (окислительная бесцветная часть пламени) газ сгорает полностью.

В зависимости от свойств нагреваемых веществ и целей нагревания в лаборатории применяют различные способы нагревания.

1. Голым пламенем проводят кратковременное нагревание пробирок, прокаливание веществ в фарфоровых или металлических тиглях, помещенных в фарфоровый треугольник на кольцо штатива (рис. 6). Горячий тигель и его крышку берут при помощи тигельных щипцов, как показано на рис. 7.

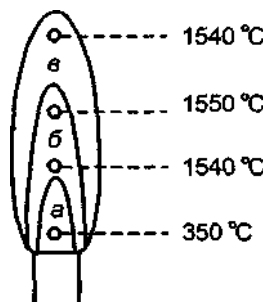


Рис. 5. Распределение температуры в пламени горелки

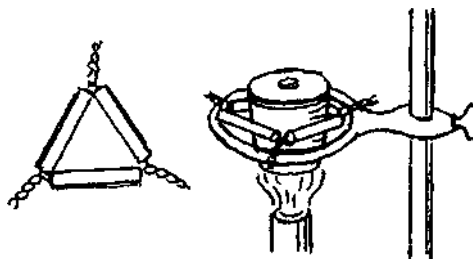


Рис. 6. Прокаливание вещества в тигле

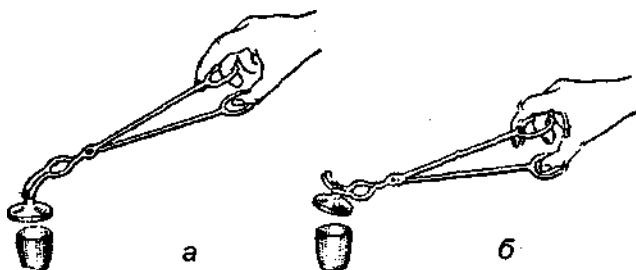


Рис. 7. Обращение с тигельными щипцами:  
*а* – правильное; *б* – неправильное

2. Для нагревания веществ в определенном, узком интервале температур применяются бани водяные (до 100°C), масляные (до 150°C), песочные (до 400°C). На рис. 8 показаны водяные бани.

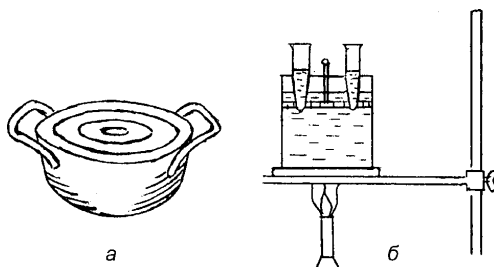


Рис. 8. Водяные бани: *а* – обычная; *б* – микробаня

3. Колбонагреватели – плиты с конусообразным углублением – применяются для нагревания круглодонной посуды.

4. Для получения температур 600–1000°C используют муфельные и трубчатые печи.

Сушку химической посуды, твердых веществ проводят на воздухе, в сушильных шкафах (100–110°C). Сушку веществ, разлагающихся при нагревании, а также гигроскопических веществ осуществляют в эксикаторах над водоотнимающими веществами (см. рис. 3).

Газы сушат, пропуская их через сосуды (рис. 9), заполненные осушающими веществами. Жидкие и твердые осушители выбирают так, чтобы они не реагировали с очищаемым газом.

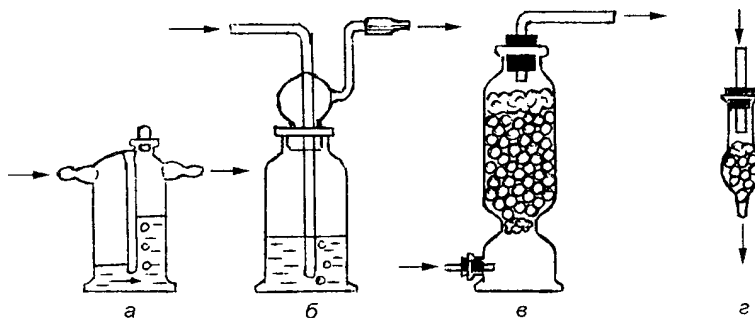


Рис. 9. Приборы для сушки газов: *а* – склянка Тищенко; *б* – склянка Дрекселя; *в* – осушительная колонка; *г* – хлоркальцевая трубка

### 1.5.3. Получение, собирание и хранение газов

При выполнении лабораторных работ очень часто приходится получать газообразные вещества ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$  и др.). Прибор для получения газа и метод собирания последнего зависят как от свойств получаемого газа, так и от свойств исходных веществ.

1. При получении газа разложением твердого вещества используют прибор, в котором пробирка с газоотводной трубкой (рис. 10) закреплена почти горизонтально, чтобы выделяющаяся вода не стекала к месту нагрева.

Метод собирания газа определяется его свойствами. Газы более легкие, чем воздух, можно собирать в открытом, перевернутом вверх дном сосуде (рис. 10, *а*). При получении газа более тяжелого, чем воздух ( $CO_2$ ), его собирают в открытый сосуд (рис. 10, *б*). Если получаемый газ имеет молекулярную массу, близкую к молекулярной массе воздуха, его собирают в опрокинутый и заполненный водой сосуд, погруженный отверстием в ванну с водой (рис. 10, *в*).

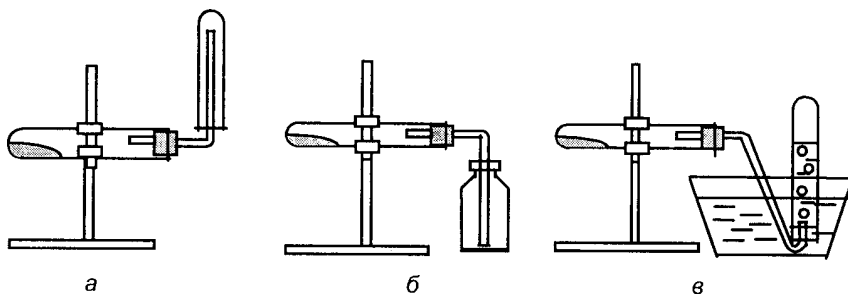


Рис. 10. Приемы собирания газов, полученных разложением твердых веществ:  
*а* – газ легче воздуха; *б* – газ тяжелее воздуха; *в* – собирание газа над водой

2. Если газ получают выделением из раствора, то пробирка или колба закрепляется в вертикальном положении (рис. 11).

Для получения больших количеств газа пользуются аппаратом Киппа (см. лабораторную работу 2, рис. 22).

Для собирания и хранения газов используют газометр (рис. 12). Чтобы его заполнить газом, сначала через сосуд 1 при открытых кранах 2 и 3 наливают воду, затем краны 2 и 3 закрывают и вынимают пробку 4 (проверка на герметичность). В нижнее отверстие вставляют трубку с загнутым вверх

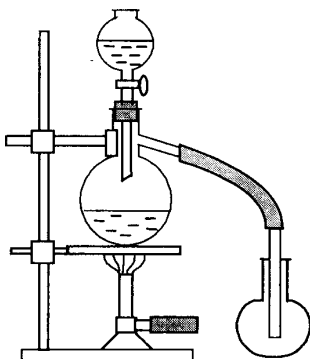


Рис. 11. Прибор для получения газа из раствора (газ тяжелее воздуха)

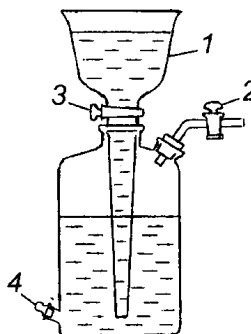


Рис. 12. Газометр

концом и через нее газометр заполняют газом (вытесняемую воду собирают в сосуд). Набрав в газометр нужное количество газа, отверстие закрывают пробкой 4.

При открытых кранах 2 и 3 вода из сосуда 1 будет вытеснять газ из газометра, и этот газ может быть использован для работы.

Такие газы, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ , в лаборатории могут содержаться в металлических баллонах, пользоваться которыми могут лица, прошедшие инструктаж.

## 1.6. Определение некоторых физических свойств веществ

В качестве некоторых физических свойств веществ могут быть рассмотрены температура плавления, температура кипения, плотность, форма кристаллов и др.

Плотностью вещества называется отношение массы вещества к его объему:  $\rho = m/V$ , где  $\rho$ ,  $m$  и  $V$  – плотность, масса и объем вещества соответственно. Плотность вещества – физическая константа, характеризующая массу единицы объема.

Плотность вещества выражается в  $\text{кг/м}^3$  (СИ – межд. система единиц); часто плотность выражают в  $\text{г/см}^3$  и  $\text{г/мл}$ . Не следует путать удельный вес и плотность, которые связаны между собой соотношением:  $j = \rho g$ , где  $j$  – удель-

ный вес вещества,  $g$  – ускорение силы тяжести. Удельный вес вещества зависит от его местонахождения, так как в различных местах Земли меняется ускорение свободного падения, плотность вещества постоянна. Часто используют относительную плотность. Относительная плотность – отношение плотности данного вещества к плотности вещества, взятого за эталон при определенных условиях. Часто относительную плотность жидких и твердых веществ выражают по отношению к дистиллированной воде:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}},$$

где  $\rho$  – плотность веществ;  $\rho_{\text{в}}$  – плотность дистиллированной воды при  $4^{\circ}\text{C}$ ;  $d$  – относительная плотность. Относительная плотность зависит от температуры. Поэтому в таблицах и справочниках указывают температуру определения плотности вещества и температуру плотности жидкости, относительно которой ведется определение плотности. Например,  $d_4^{20}$  означает относительную плотность вещества, определяемую при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , по отношению к плотности жидкости (воды) при  $4^{\circ}\text{C}$ .

Температуры плавления и кипения являются критериями чистоты вещества. Температуры кипения жидкостей, приведенные в справочниках, относятся к нормальному давлению (760 мм рт. ст.). Если давление иное, то необходимо привести температуру кипения к нормальному давлению (температурой кипения считают ту, которую будет показывать установившийся столбик ртути в термометре при кипении жидкости не менее 15 мин). Поэтому при кипении одновременно с показаниями термометра отмечают атмосферное давление по барометру. Приводя температуру кипения к давлению 760 мм рт. ст., используют таблицы поправок температур кипения жидкости при разных давлениях, помещенных в справочниках. Если таблиц нет, то вычисляют приближенно температуру кипения при 760 мм рт. ст., считая, что с изменением давления на 1 мм рт. ст. температура изменяется на  $\frac{3}{80}^{\circ}\text{C}$ . Если давление  $P$ , при котором кипит жидкость, меньше 760 мм рт. ст., то температура кипения

$$t_{\text{кип}} = \frac{3}{80}(760 - P),$$

если больше, то

$$t_{\text{кип}} = \frac{3}{80}(P - 760).$$



### 1.6.1. Определение плотности твердых веществ

Перед определением измельчить вещество в ступке до порошкообразного состояния и затем сушить его в сушильном шкафу в течение 1,5–2 ч при температуре 105°C. Определение плотности проводить в ацетоне. Сначала определить относительную плотность ацетона. Для этого взвесить пустой пикнометр ( $P_1$ ), высушенный в сушильном шкафу при 105°C в течение 2–3 ч. Затем взвесить пикнометр с ацетоном ( $P_2$ ) и, наконец, с дистиллированной водой ( $P_3$ ). Все работы проводить при температуре 20°C. Относительная плотность ацетона выразится как

$$d_{\text{ац}} = \frac{P_2 - P_1}{P_3 - P_1}.$$

Далее взвесить высушенное вещество (1,5–2 г) и высыпать его в сухой пикнометр. Взвесить вещество вместе с пикнометром, по разности масс пикнометра с ним ( $P_4$ ) и пустого пикнометра ( $P_1$ ) определить точную массу вещества. Добавлять ацетон порциями, сильно встряхивая пикнометр. Когда пикнометр с веществом будет заполнен на  $\frac{2}{3}$ , оставить его на водяной бане при температуре 40–45°C на 1–2 ч для удаления из порошкообразного вещества воздуха, время от времени содержимое необходимо встряхивать. После того как выделение воздуха прекратится, охладить пикнометр до комнатной температуры (20°C), долить ацетоном до метки и взвесить содержимое ( $P_5$ ). Относительную плотность  $d$  порошкообразного вещества определить по формуле

$$d = \frac{(P_4 - P_1)(P_2 - P_1)}{(P_3 - P_1)(P_4 - P_1 + P_2 - P_5)}.$$

Правильный результат получается, если удалить весь воздух из порошка.

### 1.6.2. Определение температуры плавления веществ

Для определения температуры плавления выбрать капилляр, имеющий внутренний диаметр 0,5–0,8 мм и длину 7–8 см, один конец капилляра запаять на горелке, через другой заполнить его тонкоизмельченным веществом. Постукиванием добиться, чтобы вещество сместилось к запаянному концу (нижняя часть капилляра). Высота столбика вещества должна быть не менее

4–5 мм. После заполнения капилляр протереть и прикрепить к термометру так, чтобы нижний конец капилляра и резервуар термометра были на одном уровне. Капилляр прикрепить тонкой металлической проволокой. Опустить термометр вместе с капилляром в сосуд, представляющий собой колбу 1 с удлиненным горлом (рис. 13).

В колбу поместить нагреваемое вещество, например серную кислоту, парафин. В нагреваемое вещество опустить пробирку 4, содержащую термометр 3 с капилляром 2. Верхняя часть капилляра должна сообщаться с атмосферой. Во время нагревания наблюдать одновременно за состоянием вещества и температурой. В момент плавления вещества в капилляре (появление мениска) отметить температуру плавления с помощью термометра.

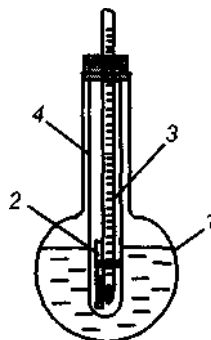


Рис. 13. Прибор для определения температуры плавления: 1 – колба; 2 – капилляр; 3 – термометр; 4 – пробирка

### 1.6.3. Определение температуры кипения жидкостей

Определение температуры кипения проводят в круглодонной колбе 1, ее горло закрывают пробкой, в которую вставлен термометр 2 и согнутая трубка 3 (рис. 14). Жидкость, температуру кипения которой определяют, наливают в количестве  $\frac{1}{4}$  объема колбы. Резервуар термометра должен находиться на небольшом расстоянии от жидкости, если проводят определение температуры кипения чистой жидкости, и резервуар опускается в жидкость в случае раствора. При температурах кипения жидкостей ниже  $100^{\circ}\text{C}$  используют для нагрева водяные бани, выше – песчаные.

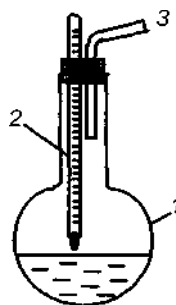


Рис. 14. Прибор для определения температуры кипения: 1 – колба; 2 – термометр; 3 – согнутая трубка

Через 15 мин после начала кипения жидкости отмечают ее температуру кипения по термометру, а по барометру – атмосферное давление. Измеренную температуру кипения приводят к давлению 760 мм рт. ст.

При определении температуры кипения легковоспламеняющихся, дурнопахнущих, ядовитых жидкостей необходимо соблюдать соответствующие требования техники безопасности (работать под тягой, использовать электрические нагреватели с закрытой спиралью, иметь рядом средство для тушения пожара и др.).

## **1.7. Вопросы, упражнения и литература к коллоквиуму по технике лабораторных работ**

### ***1.7.1. Вопросы к коллоквиуму***

1. Правила работы в лаборатории, соблюдение техники безопасности.
2. Меры безопасности при работе с вредными и ядовитыми веществами: газообразными, жидкими, твердыми, радиоактивными изотопами.
3. Правила работы с горючими газами и парами. Техника безопасности при работе с лабораторными горелками на пропан-бутане (правила пользования горелками, порядок действий при утечке газа, признаки отравления газом).
4. Правила пожарной безопасности при работе в лаборатории.
5. Первая помощь при несчастных случаях (помощь при ожогах, порезах, отравлениях различными веществами и др.).
6. Получение и использование в лаборатории дистиллированной воды.
7. Способы мытья химической посуды. Типы моющих смесей.
8. Способы сушки химической посуды.
9. Правила обращения со стеклом, изготовление промывалки.
10. О реактивах и обращении с ними.
11. Нагревательные приборы и операция нагревания. Прокаливание химических веществ. Измерение температуры.
12. Весы, их типы и правила взвешивания.
13. Пробки и обращение с ними.
14. Стеклопосуда общего назначения, обращение с ней. Кварцевая посуда.
15. Стеклопосуда специального назначения.

16. Фарфоровая посуда, высокоогнеупорная посуда и посуда из различных химических материалов.
17. Металлическое оборудование, применяемое в лаборатории.
18. Операции измельчения твердых веществ; смешивание твердых и жидких веществ.
19. Фильтрующие материалы, марки фильтров, способы фильтрования. Операция декантации.
20. Промывание осадков, выбор промывной жидкости.
21. Выпаривание растворов. Способы кристаллизации веществ из растворов.
22. Охлаждение веществ, охлаждательные смеси, способы их приготовления.
23. Осушение газов, органических жидкостей, твердых веществ.
24. Способы определения плотности жидких и твердых веществ.
25. Определение температур плавления и кипения.

### ***1.7.2. Упражнения к коллоквиуму***

1. Как необходимо гасить загоревшиеся: бензин; спирт; ацетон; фосфор; металлический натрий; масляную баню; электрический провод?
2. Что необходимо предпринять, если разбита склянка с концентрированными  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ?
3. Что необходимо предпринять, если разлита металлическая ртуть?
4. После взвешивания на теххимических весах в журнал были записаны массы: 3,58 г; 14,588 г; 18,5 г. Все ли записи верны? Записать верно.
5. Масса взвешиваемого предмета равна 6,38 г. Когда предмет и гири поменяли местами, масса оказалась равной 6,33 г. Найти истинную массу предмета.
6. Истинная масса предмета равна 16,45 г. При взвешивании на теххимических весах масса была найдена равной 16,47 г. Найти абсолютную и относительную ошибки определения.
7. Как проводят взвешивание едких щелочей, жидких веществ, йода?
8. Назовите пять марок химических реактивов. Реактивы какой марки имеют наибольшую степень чистоты?
9. Назовите марки бумажных фильтров. Какие из них самые плотные?

10. С помощью каких фильтров рекомендуется фильтровать крепкие щелочные и кислые растворы?
11. Какую посуду не рекомендуется сушить в сушильном шкафу?
12. В каком приборе и как следует нагревать (500–700°C) исходные вещества во избежание окисления продукта реакции?
13. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с водородом?
14. С помощью каких приборов и как сушат газы, твердые вещества? Примеры.
15. Какие вещества-осушители используются для заполнения эксикаторов, хлоркальциевых трубок?
16. В каком случае упаривание раствора ведут при пониженном давлении?
17. В чем и как хранят гигроскопичные вещества?
18. С помощью каких приборов получают управляемый поток газа в лаборатории?
19. Какие типы бань существуют? Какая из бань дает наиболее высокую температуру?
20. Какие газы можно собирать и хранить в газометре над водой?
21. С помощью каких приборов, фильтров и как проводят фильтрование горячих растворов веществ, легко кристаллизующихся при охлаждении?
22. Для чего служат: газометр, аппарат Киппа, эксикатор?
23. С помощью какой посуды, приборов и как проводят упаривание водных растворов?
24. Как осушают органические жидкости? Как можно получить абсолютный этанол?
25. Что необходимо принимать во внимание при выборе промывной жидкости для осадка?
26. Какими пробками рекомендуется закрывать склянки с концентрированными серной, азотной кислотами? Где необходимо хранить концентрированную азотную кислоту?
27. Какую характеристику необходимо найти в справочнике при выборе температуры сушки кристаллогидрата?
28. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с бромом?
29. Что такое проскок пламени в горелке, как его ликвидировать?

30. Какой объем воздуха потребуется для сжигания 2 м<sup>3</sup> светильного газа, имеющего следующий состав: водорода 50%, метана 35%, оксида углерода 8%, этилена 2% и негорючих примесей 5% (об.%)? Объемное содержание кислорода в воздухе составляет 21%.

### Литература к коллоквиуму

1. **Воскресенский П.И.** Техника лабораторных работ. М.; Л.: Химия, 1966. 534 с.
2. **Практикум по неорганической химии** / Под ред. В.И. Спицына. М.: МГУ, 1984. С. 5–41.
3. **Хомченко Г.П.** Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. М.: Высшая школа, 1980. С. 5–48.
4. Аноганикум. Т. 2 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. С. 517–519.
5. **Зайцев О.С.** Исследовательский практикум по общей химии. М.: МГУ, 1994. С. 12–90.
6. **Чмутов К.В.** Техника физико-химического исследования. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. 343 с.
7. **Лукс Г.** Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965. 653 с.
8. **Стронг Д.** Техника физического эксперимента. Л.: Лениздат, 1948. С. 5–36.

## Тема 2

### ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ

Для выполнения практических работ по неорганической и аналитической химии требуются чистые реактивы, невыветрившиеся кристаллы ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др.).

Химическая промышленность вырабатывает реактивы различной чистоты: «технические» вещества (содержат значительное количество примесей), «чистые» (ч.), «чистые для анализа» (ч.д.а.), «химически чистые» (х.ч.) и «особо чистые» (о.с.ч.). Каждому из указанных веществ отвечает максимально допускаемое Государственным общесоюзным стандартом (ГОСТ) содержание определенных примесей. На примере нитрата бария показано содержание примесей в препаратах различной степени чистоты (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

ГОСТ 3777-69 для бария азотнокислого  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

№ п/п	Наименование показателя	Нормы, %		
		х.ч.	ч.д.а.	ч.
1	Азотнокислый барий, не менее	99,5	99,5	99,0
2	Не растворимые в воде вещества, не более	0,005	0,01	0,02
3	Хлориды Cl, не более	0,0005	0,002	0,003
4	Железо Fe, не более	0,00025	0,0005	0,001
5	Тяжелые металлы, осаждающиеся сероводородом (Pb), не более	0,0005	0,001	0,002
6	Калий и натрий (K+Na), не более	0,02	0,05	0,1
7	Кальций и стронций (Ca+Sr), не более	0,05	0,1	0,2

В некоторых областях техники необходимы вещества особой чистоты. Так, в атомной и полупроводниковой промышленности требуются вещества с содержанием примесей не более  $10^{-6}$ – $10^{-9}\%$ . В полупроводниковых приборах содержание примесей в германии не должно превышать 1 атома на 1,5 млн атомов германия. Получен германий, содержащий 99,99999999%

основного вещества. Абсолютно чистое вещество получить невозможно вследствие растворения в нем компонентов окружающей среды. Большая часть веществ представляет собой смеси, которые могут быть гетерогенными (смеси кристаллов) и гомогенными (растворы).

Для разделения смесей на их компоненты применяется много разных методов (фильтрование, перегонка, перекристаллизация, возгонка, экстракция, хроматография и др.).

Наиболее распространенные методы разделения и очистки, такие как перекристаллизация, сублимация и перегонка, основаны на переходах вещества из одной фазы в другую и могут быть осуществлены с применением диаграмм состояния систем и правила фаз Гиббса. Указанные методы разделения и очистки относятся к термодинамическим в отличие от методов механических (фильтрование, декантация, центрифугирование).

## 2.1. Очистка твердых веществ методом перекристаллизации

Очистка веществ методом *перекристаллизации* основана на различном изменении растворимости макровещества и микропримеси с изменением температуры и на невысокой способности кристаллов основного вещества включать в свою структуру примеси.

Перекристаллизация применяется для очистки твердых растворимых веществ от содержащихся в них примесей, а также для разделения близких по свойствам (но различающихся по растворимости) соединений, например солей лантанидов, циркония и гафния, ниобия и тантала и др.

Необходимо указать, что растворимость вещества определяется содержанием его в насыщенном растворе при данной температуре. Растворимость может быть выражена в процентах по массе  $\omega$ , т.е. числом граммов растворенного вещества в 100 г раствора или числом граммов  $q$  растворенного вещества в 100 г растворителя. Указанные величины связаны между собой соотношением

$$\omega = \frac{100q}{100 + q}.$$

Зависимость растворимости веществ от температуры находят в справочных таблицах (см. П. 1) или по кривым растворимости (см. рис. 36).



Перекристаллизацию твердых веществ можно вести политермически, изотермически и с введением в концентрированный раствор очищаемого вещества других веществ.

Простейшая схема лабораторного метода политермической перекристаллизации состоит в следующем: 1) твердое вещество растворяют в минимальном количестве горячей воды; 2) смесь охлаждают; 3) после выпадения кристаллов основного вещества из раствора (примеси остаются в растворе) смесь фильтруют; 4) кристаллы на фильтре несколько раз промывают растворителем и сушат.

Насыщенный раствор соли, который остается после отфильтрования выпавших кристаллов, называется *маточным*. Чем меньше по размеру выделившиеся кристаллы, тем более чистыми они получаются, так как в этом случае они меньше захватывают маточного раствора, содержащего примеси других веществ. Уменьшению этих примесей содействует промывание кристаллов растворителем после отделения их от маточного раствора.

Пользуясь таблицей растворимости (см. П.1), можно рассчитать количество перекристаллизованной соли при охлаждении ее насыщенного раствора от высокой до низкой температуры. Так, например, можно рассчитать количество нитрата калия, которое выделится при охлаждении его насыщенного при 80°C раствора, полученного растворением  $\text{KNO}_3$  в 100 г воды, до 0°C. Согласно таблице растворимости, при 80°C 62,8 г  $\text{KNO}_3$  растворяются в 37,2 г воды, образуя насыщенный раствор. В 100 г воды при этой температуре должно раствориться

$$\frac{62,8 \cdot 100}{37,2} = 168,8 \text{ г } \text{KNO}_3.$$

При 0°C 11,6 г  $\text{KNO}_3$  растворяются в 88,4 г воды, а в 100 г воды, которые были взяты в начале работы, должно раствориться

$$\frac{11,6 \cdot 100}{88,4} = 13,1 \text{ г } \text{KNO}_3.$$

Следовательно, при охлаждении насыщенного при 80°C раствора  $\text{KNO}_3$  в 100 г воды до 0°C выделится

$$168,8 - 13,1 = 155,7 \text{ г KNO}_3.$$

Политермическую перекристаллизацию не рекомендуется применять в случае незначительного изменения растворимости с ростом температуры (например, при 0°C в 100 г воды растворяется 35,7 г NaCl, а при 100°C – 39,8 г).

Политермическую перекристаллизацию можно применять не только для очистки основного вещества от небольшого количества примесей, но и для разделения веществ. Например, смесь 10 г хлорида натрия и 10 г бикарбоната натрия для разделения растворяют в 100 мл воды при 70°C, а затем понижают температуру раствора до 0°C. Поскольку растворимость NaCl в воде мало изменяется при понижении температуры (27,4% (мас.) при 70°C и 26,2% (мас.) при 0°C), то хлорид натрия остается в растворе. Растворимость пищевой соды при 0°C намного меньше, чем при 70°C, поэтому при 0°C ~9 г этого вещества выделяется в осадок.

Выбор метода разделения смесей при кристаллизации из растворов зависит от физико-химических свойств смесей. Если в системе не образуются твердые растворы между основным веществом и примесями, то в твердую фазу можно выделить в основном только одно вещество, используя различную температурную зависимость растворимости компонентов смеси (например, это используется при промышленном получении KCl и NaCl из сильвинита).

Для разделения смесей, образующих при кристаллизации твердые растворы, применяется метод многократной перекристаллизации. При этом методе исходный раствор, содержащий несколько компонентов, после частичного упаривания разделяется на две фракции – кристаллы и маточный раствор. Затем каждая фракция делится на две новые (вторая ступень кристаллизации) и т.д. Такой метод применяется при разделении редкоземельных элементов, циркония и гафния.

Показателем очистки основного вещества от примесей при перекристаллизации является степень очистки.

Примесь, находящаяся в растворе в ионной или молекулярной форме, может попадать в кристаллы очищаемого вещества в виде включений маточного раствора, компонента твердого раствора с основным веществом. Примесь определенным образом распределяется между основным веществом, выделившимся в виде кристаллов, и оставшимся в маточном раство-

ре. Отношение концентрации примеси (в расчете на основное вещество) в обеих указанных фазах называется коэффициентом распределения  $D$ . Величина  $D$  определяется экспериментально, зависит от природы твердых веществ и растворителя, от условий кристаллизации. Только при  $D < 1$  кристаллизуется вещество, свободное от примесей, которые концентрируются в маточном растворе. При  $D = 1$  концентрация примеси в кристаллах вещества не будет отличаться от ее концентрации в растворе, а при  $D > 1$  примесь будет концентрироваться в твердой фазе.

Обычно после перекристаллизации качество полученного вещества проверяют по ГОСТу. Так, перекристаллизованная бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , отвечающая марке ч.д.а., может содержать: нерастворимых веществ – 0,005%; хлоридов – не более 0,002%; сульфатов – 0,01%; кальция – 0,01%; железа (II) – 0,0005%; свинца или других тяжелых металлов – 0,001%; фосфатов – не более 0,005%. Испытание буры на чистоту можно провести с помощью различных химических реакций. Рассмотрим некоторые из них.

1. Определение нерастворимых примесей. Растворяют 1 г буры в 9,5 мл воды. Раствор должен быть прозрачным.

2. Определение хлоридов. Около 0,5 г соли при нагревании растворяют в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , раствор охлаждают, фильтруют. К фильтрату прибавляют 2 мл раствора  $\text{HNO}_3$  (1:3) и 1 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{AgNO}_3$ . Образующаяся опалесценция не должна быть более опалесценции, которая получается при добавлении 2 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3), 1 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{AgNO}_3$  к 10 мл раствора хлорида натрия, содержащего 5 мг  $\text{NaCl}$  в 1 л раствора.

3. Определение сульфатов. Буру в количестве 0,5 г растворяют в 4 мл воды, прибавляя 2 мл  $\text{HCl}$  (1:5). Если осадок не растворяется весь, то смесь фильтруют. К фильтрату прибавляют 1 мл 10%-го раствора  $\text{BaCl}_2$  и оставляют стоять на 15 мин. При отсутствии сульфатов не должен выделяться осадок или образовываться муть.

4. Определение кальция. В 100 мл воды при нагревании растворяют 0,5 г буры, раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 5 мл 10%-го раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2 мл 4%-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нагревают до кипения. Раствор должен быть прозрачным.

5. Определение содержания карбонатов. Взвешивают 1–2 г вещества на теххимических весах, помещают в фарфоровую чашку, растворяют в 15–30 мл воды при нагревании и в горячий раствор по каплям вносят 2–5 мл 25%-го раствора  $\text{HCl}$ . Если препарат чистый, то не будет наблюдаться выделение пузырьков углекислого газа.

При изотермической кристаллизации вещества кристаллизуются при постоянной температуре под вакуумом или в эксикаторах над водоотнимающими веществами. При указанных условиях уменьшается концентрация паров растворителя над раствором, концентрация раствора увеличивается и растворенное вещество кристаллизуется.

Кристаллизация растворенного вещества под влиянием другого (высаливание) применяется тогда, когда его растворимость мало зависит от температуры или когда вещество очень хорошо растворимо. Так, при добавлении спирта к концентрированному водному раствору сульфата железа(II) выпадает осадок чистой соли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , не содержащий сульфата железа(III), растворимого в спирте.

Из концентрированного раствора можно высолить хлорид натрия, пропуская в раствор хлороводород или прибавив небольшое количество концентрированной соляной кислоты (х.ч.).

Метод высаливания можно использовать и при очистке веществ, не стойких к нагреванию ( $\text{KHCO}_3$ ).

Многие соли можно очищать кипячением их растворов с металлами, гидроксидами, сульфидами, оксидами металлов (около 0,1–0,5% от массы очищаемого вещества). Метод основан на различной активности металлов, на разнице произведения растворимости сульфидов, гидроксидов удаляемых металлов и сульфидов, гидроксидов металла очищаемой соли. Так, в техническом железном купоросе  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержатся такие примеси, как медь, цинк, мышьяк, щелочные и щелочноземельные металлы. Для очистки 40–45 г железного купороса растворяют в 100 мл воды при комнатной температуре. Раствор подкисляют серной кислотой до кислой реакции по конго, для осаждения меди и восстановления имеющегося железа(III) добавляют несколько кусочков FeS и раствор в плотно закрытой колбе оставляют стоять 2–3 ч. Затем смесь насыщают сероводородом и дают постоять еще несколько часов. После стояния раствор нагревают и фильтруют. К фильтрату добавляют несколько кусочков чистого железа, упаривают раствор на бане до плотности  $\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$ , фильтруют и проводят кристаллизацию при комнатной температуре. Полученные кристаллы  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  отделяют от раствора с помощью воронки Бюхнера, промывают ледяной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги и быстро сушат при температуре не выше 30°C.

## 2.2. Очистка веществ методом возгонки

*Возгонка (сублимация)* – переход твердого вещества в пар без плавления. Если примеси обладают более низким давлением пара, чем основное вещество, то последнее будет находиться в газовой фазе практически без примесей и при конденсации образуются чистые кристаллы.

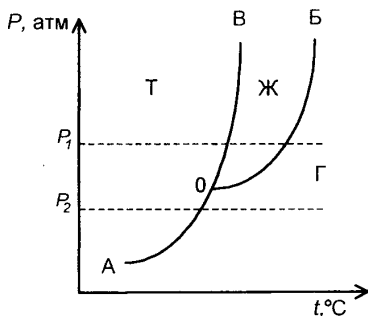


Рис. 15. Диаграмма состояния однокомпонентной системы

Явление возгонки можно рассмотреть с помощью диаграммы состояния однокомпонентной системы, которая для большинства веществ имеет подобный вид (рис. 15). На диаграмме указаны области существования твердой (Т), жидкой (Ж), газообразной (Г) фаз, кривые равновесия двух фаз (АО, ОВ, ОБ) и тройная точка (О), в которой сосуществуют все три фазы.

Из диаграммы следует, что если нагреть вещество при постоянном давлении  $P_1$ , лежащем выше давления тройной точки, то кристаллы сначала плавятся, а затем жидкость переходит в газообразную фазу. Если же вещество нагреть при постоянном давлении  $P_2$ , лежащем ниже давления тройной точки, то кристаллы возгоняются без плавления. Возгонка при атмосферном давлении возможна для тех веществ, у которых давление тройной точки больше атмосферного давления (йод, хлорид аммония, нафталин, бензойная кислота). Плавятся эти вещества, если их нагреть при давлении, превышающем давление тройной точки (так, например, плавление йода можно заметить при нагревании его в пробирке с капиллярным отверстием, в которой создается значительное давление паров йода, превышающее давление тройной точки).

В технике и в лаборатории возгонка проводится не только при атмосферном, но и при пониженном давлении (в вакууме).

## 2.3. Очистка веществ методом перегонки

*Перегонка, или дистилляция*, основана на превращении жидкости в пар с последующей конденсацией пара в жидкость. Этим методом отделяют

жидкость от растворенных в ней твердых веществ или менее летучих жидкостей. Так, например, с помощью перегонки очищают природную воду от солей, которые в ней содержатся. В результате получается дистиллированная вода, лишенная этих солей или содержащая их лишь в крайне малых количествах.

Для перегонки небольших количеств жидкости в лабораторных условиях применяют прибор, устройство которого приведено на рис. 16.

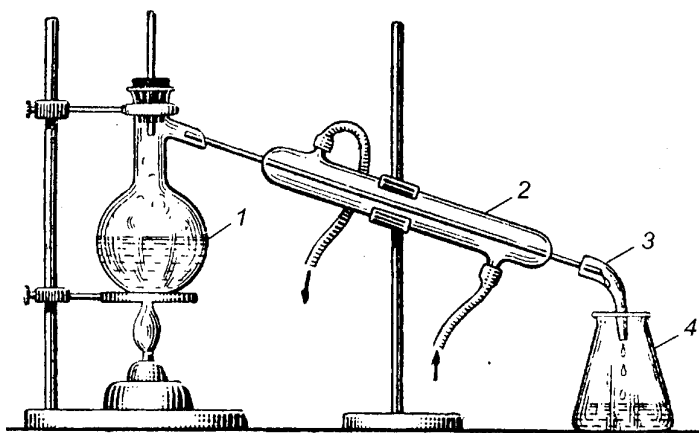


Рис. 16. Прибор для перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – холодильник; 3 – аллонж; 4 – приемник

Перегонка, когда дистиллят отбирается при различных интервалах температур и в различные приемники, называется *дробной* или *фракционной* перегонкой. Жидкости в приемниках, отобранные в определенных интервалах температур, называются фракциями.

Повторяя несколько раз дробную перегонку, можно почти полностью разделить смесь жидкостей и получить компоненты смеси в чистом виде.

Более полному и быстрому разделению смесей жидкостей путем фракционной перегонки благоприятствует применение дефлегматоров или ректификационных колонок. В них частично конденсируется пар до отвода в холодильник, в результате чего в отгоняющейся жидкости сильно увеличивается количество низкокипящей фракции. Одна такая перегонка с применением ректификационной колонки или дефлегматора заменяет несколько

последовательных перегонкок, осуществляемых с помощью прибора для перегонки (см. рис. 16).

Перегонка с дефлегматором, а также другие приемы перегонки (перегонка с паром, перегонка под уменьшенным давлением) рассматриваются в руководствах и практикумах по органической химии.

## **2.4. Семинар**

### ***Методы очистки веществ***

1. Требования к чистоте веществ и методы ее контроля. Марки реактивов, вырабатываемых химической промышленностью.

2. Способы очистки твердых веществ. Термодинамическая основа методов перекристаллизации, возгонки и транспортных реакций.

3. Очистка жидкостей. Перегонка жидкостей под обыкновенным и пониженным давлением.

4. Очистка газов от примесей.

5. Специальные методы очистки веществ: методы дробной кристаллизации, соосаждения примесей, зонной плавки, хроматографии и ионного обмена, экстракции, диализа.

### ***Вопросы и задания***

1. От каких примесей очищается вода при фильтровании и перегонке? Как из морской воды получить чистую воду?

2. Какие вещества для очистки следует перегонять под пониженным давлением? Привести примеры.

3. Сколько граммов воды и нитрата калия необходимо взять для приготовления насыщенного при 80°C раствора, чтобы после охлаждения его до 0°C выделилось 150 г чистой соли (см. П. 1)?

4. На чем основан метод высаливания из водного раствора хлорида натрия: а) хлористым водородом; б) этиловым спиртом?

5. От чего и чем необходимо очищать аммиак, полученный нагреванием в колбе Вюрца смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

6. При взаимодействии 500 г карбоната кальция с избытком соляной кислоты образовалось 112 л диоксида углерода при нормальных условиях. Определить чистоту (в %) карбоната кальция.

*Литература к семинару*

1. **Хомченко Г.П.** Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. М.: Высшая школа, 1980. С. 37–48.
2. **Мартыненко Л.И., Спицын В.И.** Избранные главы неорганической химии. М.: МГУ, 1986. С. 174–269.
3. **Зайцев О.С.** Исследовательский практикум по общей химии. М.: МГУ, 1994. С. 98–107.
4. **Тикавый В.Ф., Адамович Т.П., Васильева Г.И., Улазова А.Р.** Практикум по неорганической химии. Минск: Вышэйша школа, 1969. С. 35–62.
5. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 334–358.
6. **Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Киприянов Н.А. и др.** Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997. С. 64–93.

**2.5. Подготовка к лабораторной работе № 1**

1. Какие методы очистки твердых, газообразных и жидких веществ вы знаете?
2. Перечислите факторы, влияющие на растворимость твердых веществ в воде. Какую зависимость можно отметить между знаком энтальпии растворения вещества и изменением его растворимости с ростом температуры? Что называется энтальпией растворения?
3. В каком объеме воды нужно растворить 25 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , чтобы получить раствор, содержащий 8% (мас.) этой соли?
4. В 500 г воды при нагревании растворили 300 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Какая масса соли выделится из раствора при охлаждении его до 50°C, если растворимость  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при этой температуре равна 50 г в 100 г воды?
5. Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  выделится из 70 г насыщенного при 70°C раствора при охлаждении его до 20°C (растворимость соли см. в справочнике)?
6. Составить план выполнения экспериментальной работы по очистке соли (водной или безводной) от примесей методом перекристаллизации.



## 2.6. Лабораторная работа № 1

### *Очистка медного купороса перекристаллизацией*

Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – кристаллы синего цвета, выветривающиеся на воздухе. При  $100^\circ\text{C}$  медный купорос начинает терять кристаллизационную воду, а при  $220^\circ\text{C}$  образует белый порошок безводной соли  $\text{CuSO}_4$ , который при  $653\text{--}720^\circ\text{C}$  распадается на  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_3$ .

Медный купорос содержит примесь хлорид-ионов, ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и ионов других металлов. При очистке технического медного купороса железо(II) окисляют в железо(III) пероксидом водорода и гидроксид железа(III) осаждают щелочью. Для этого 20 г технического  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл горячей воды, прибавляют 1 мл 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 1 мл 20%-го раствора  $\text{NaOH}$ . Смесь кипятят и осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают в выпарительной чашке на бане до появления кристаллической пленки и охлаждают, выпавшие кристаллы фильтруют и промывают холодной водой.

Для получения более чистых кристаллов медного купороса освобожденную от ионов металлов соль перекристаллизуют из водного раствора, как описано ниже.

Для выполнения работы по очистке медного купороса каждый студент получает у преподавателя индивидуальное задание, которое может иметь двоякий характер:

1) получить определенное количество очищенного вещества; например, пользуясь таблицей или кривой растворимости веществ, вычислить, какое количество воды и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять для приготовления насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, из которого при последующем охлаждении до  $20^\circ\text{C}$  выделилось бы 5 г медного купороса;

2) очистить имеющееся в распоряжении работающего определенное количество вещества; например, рассчитать, какое количество очищенного медного купороса получится в результате однократной перекристаллизации 40 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (раствор охлаждается от  $80$  до  $20^\circ\text{C}$ ); рассчитать также количество воды, необходимое для приготовления насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора из 40 г соли.

Метод расчета продемонстрируем на задании первого типа: при охлаждении насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора медного купороса до  $20^\circ\text{C}$  выделить 5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Из таблицы растворимости (см. П. 1) находим, что растворимость безводной соли  $\text{CuSO}_4$  при  $80^\circ\text{C}$  составляет 34,9% (мас.), а при  $20^\circ\text{C}$  – 17,2%.

Указанные количества  $\text{CuSO}_4$ , содержащиеся в 100 г насыщенного раствора, пересчитаем в количество водной соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , используя пересчетный коэффициент:

$$k = \frac{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{250}{160} = 1,56,$$

где  $M$  – молекулярная масса солей;

34,9 г  $\text{CuSO}_4$  соответствует  $34,9 \times 1,56 = 54,44$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;

а  $17,2$  г  $\text{CuSO}_4 - 17,2 \cdot 1,56 = 26,83$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

В 100 г насыщенных растворов:

при  $80^\circ\text{C}$  на 54,44 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приходится 45,56 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

при  $20^\circ\text{C}$  на 26,83 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приходится 73,17 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

а при  $20^\circ\text{C}$  на  $x$  г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приходится 45,56 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$$\text{откуда } x = \frac{26,83 \cdot 45,56}{73,17} = 16,71 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

Итак, при охлаждении 100 г насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 45,56 г воды, в насыщенном при  $20^\circ\text{C}$  растворе в указанном количестве воды будет растворено 16,71 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а в осадок выделится

$$54,44 \text{ г} - 16,71 \text{ г} = 37,73 \text{ г } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}.$$

Далее следует рассчитать количества  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и воды, необходимые для приготовления такого количества насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, чтобы после его охлаждения до  $20^\circ\text{C}$  выделилось 5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : для выделения 37,73 г соли необходимо 45,56 г воды, а для выделения 5 г соли необходимо  $x$  г воды, откуда

$$x = \frac{5 \cdot 45,56}{37,73} = 6,04 \text{ г } \text{H}_2\text{O};$$

для выделения 37,73 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять 54,44 г этой соли, для выделения 5 г соли необходимо  $y$  г соли, откуда

$$y = \frac{5 \cdot 54,44}{37,73} = 7,21 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O},$$

т.е. для получения 5 г перекристаллизованного медного купороса необходимо приготовить при 80°C раствор, содержащий 6,04 мл воды и 7,21 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Возможны и другие варианты расчета. Приведем в общем виде один из методов расчета, применимый для указанных выше заданий обоих типов.

1. Если соль образует кристаллогидрат, то можно вычислить коэффициент

$$k = \frac{M_{\text{водн}}}{M_{\text{б/в}}},$$

( $M$  – молекулярная масса водной и безводной солей, и  $M_{\text{водн}} = M_{\text{б/в}} + 18n$ , где  $n$  – число молей воды в кристаллогидрате).

2. Растворимость безводной соли  $L_2$ ,  $L_1$  при соответствующих температурах  $t_2$  и  $t_1$  ( $t_2 > t_1$ ) необходимо пересчитать на растворимость водной соли и одновременно учесть, что как для высокой, так и для низкой температур справедливо соотношение

$$\frac{L_i k}{(100 - L_i k)} = \text{const}$$

( $L_i$  – растворимость безводной соли в массовых процентах при соответствующей температуре).

3. Пусть для низкой температуры  $\text{const} = C_1$ , а для высокой –  $\text{const} = C_2$ ;  $m$  – масса исходного кристаллогидрата, взятого для перекристаллизации;  $m_1$  – масса очищенного кристаллогидрата;  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды, необходимая для растворения кристаллогидрата массой  $m$  при температуре  $t_2$ . Тогда

$$C_1 = \frac{m}{q_{\text{H}_2\text{O}}};$$
$$C_2 = \frac{(m - m_1)}{q_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Решая совместно полученные уравнения, имеем:

а) для приготовления насыщенного раствора при температуре  $t_2$  необходимо взять водной соли

$$m = \frac{m_1 \cdot C_2}{C_2 - C_1} [\text{г}],$$

а воды

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{C_2} [\text{г}];$$

б) если имеется  $m$  граммов исходной соли (кристаллогидрата) и для ее растворения необходимо  $q_{\text{H}_2\text{O}}$  граммов воды, то в результате перекристаллизации выделится чистого кристаллогидрата

$$m_1 = \frac{m(C_2 - C_1)}{C_2} [\text{г}].$$

*Выполнение работы.* Отмерить цилиндром вычисленное количество дистиллированной воды, вылить в стакан, нагреть до  $80^\circ\text{C}$  и растворить при помешивании стеклянной палочкой навеску медного купороса, взятого с избытком в 10% от рассчитанного количества.

Для проверки, содержатся ли в приготовленном растворе ионы хлора, налить в коническую пробирку 3 капли раствора, добавить 1 каплю раствора  $\text{AgNO}_3$  и 2 капли азотной кислоты.

После испытания на хлорид-ион нагретый до  $80^\circ\text{C}$  раствор медного купороса для отделения нерастворимых примесей отфильтровать в чашку через воронку для горячего фильтрования, изображенную на рис. 17. Насыщенный раствор при таком фильтровании не будет охлаждаться, а значит, вещество не будет кристаллизоваться на фильтре и тем самым затруднять процесс фильтрования.

Для ускорения фильтрования рекомендуется применять складчатый фильтр (рис. 18), который должен быть приготовлен заранее.

После охлаждения выпавшие кристаллы соли отделить от маточного раствора фильтрованием. Лучше всего фильтрование проводить под вакуумом (рис. 19), так как это очень ускоряет процесс.

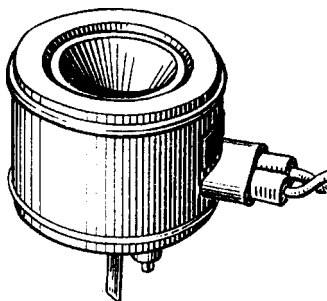


Рис. 17. Воронка для горячего фильтрования

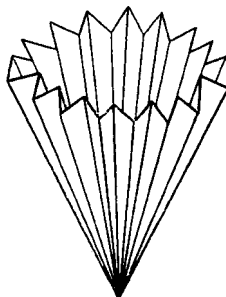


Рис. 18. Складчатый фильтр

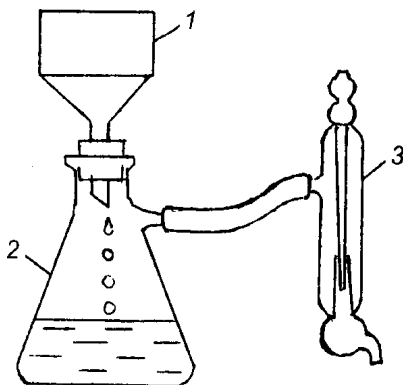


Рис. 19. Фильтрация на воронке Бюхнера под вакуумом

Для этого воронку Бюхнера 1 с резиновой пробкой вставить в колбу Бунзена 2 (толстостенная колба с отростком). На пористое дно воронки положить кружок фильтровальной бумаги, которую смочить водой для более плотного прилегания; наполнить воронку фильтруемым раствором, а боковой отросток соединить с водоструйным насосом 3.

Рекомендуется промыть кристаллы соли (зачем?) 5–10 мл холодной дистиллированной воды.

По окончании фильтрования снять кристаллы соли с воронки и отжимать их между листами филь-

тровальной бумаги до тех пор, пока они не перестанут прилипать к сухой стеклянной палочке. Полученную соль взвесить на технoхимических весах. Определить в процентах выход соли, принимая количество  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , которое должно было выделиться, за 100%.

Из очищенной соли приготовить 2–3 мл раствора и испытать его на присутствие хлорид-иона. Что наблюдается?

## 2.7. Дополнительная лабораторная работа

### *Очистка йода возгонкой*

Взвесить 0,3 г кристаллического йода и 0,1 г иодида калия, поместить их на дно стаканчика для возгонки и перемешать стеклянной палочкой. Стаканчик накрыть круглодонной колбочкой с холодной водой, как показано на рис. 20, и осторожно нагреть небольшим пламенем горелки. Наблюдается ли образование жидкости при возгонке? Собрать кристаллы йода, взвесить их и определить процент выхода. Для чего добавляется KI при возгонке йода?

Из опыта по возгонке йода не следует делать вывода, что йод всегда только возгоняется. Йод, как и другие твердые тела, легко переходит в жидкое состояние. Убедиться в этом можно с помощью нагревания йода в пробирке с капиллярным отверстием.



Рис. 20. Возгонка йода

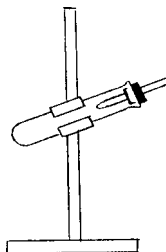


Рис. 21. Прибор для плавления йода

В небольшую пробирку насыпать около 0,5 г кристаллического йода и закрыть пробирку пробкой со вставленной в нее капиллярной пипеткой (рис. 21). Пробирку нагреть на пламени горелки. Наблюдать, как в этом случае йод плавится, образуя тяжелую жидкость. Закрытую пробирку с содержимым сдать лаборанту. В дальнейшем ее можно использовать на лабораторных занятиях при выполнении этого же опыта.

### *Очистка воды перегонкой*

Собрать прибор для перегонки по рис. 16. В колбу Вюрца налить до половины водопроводной воды. К воде для очистки ее от органических ве-

ществ добавить 3–4 капли раствора марганцовокислого калия и 4–5 капель серной кислоты. На дно колбы поместить заранее приготовленные стеклянные капилляры (необходимы для равномерного кипения жидкости). Отверстие колбы закрыть пробкой с термометром. Шарик термометра должен быть опущен немного ниже уровня отводной трубки колбы.

Отводную трубку колбы через пробку соединить с холодильником. Нижнюю каучуковую трубку присоединить к водопроводному крану и пустить не очень сильную струю воды. На конец холодильника надеть аллонж и опустить его в приемник.

Закончив сборку прибора, нагреть воду в колбе до кипения. Отбросить первую небольшую порцию дистиллята (зачем?), после чего собрать его 20–30 мл.

На часовое стекло налить несколько капель полученной воды и выпарить над горелкой. На другом часовом стекле проделать то же самое с водопроводной водой. Сравнить результаты выпаривания. Чистая вода не должна давать остатка после выпаривания.

## Тема 3

# ОСНОВЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ, НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 3.1. Теоретическая часть

Изучая свойства веществ, найденных в природе или синтезированных в лаборатории, химики стараются объяснить эти свойства на основании числа, вида и расположения атомов, входящих в состав молекул исследуемого вещества, т.е. на уровне атомов и молекул. Поэтому атомно-молекулярная теория является основой химических знаний.

Атомно-молекулярная теория была создана Дальтоном на основании законов о химическом составе. Весовые и объемные отношения, которые наблюдаются при химических реакциях, составляют экспериментальную основу этой теории. Законы кратных отношений, объемных отношений, постоянства состава подтверждают модель вещества, состоящего из частиц. В обыденной жизни мы не видим этих микрочастиц, но перечисленные стехиометрические законы химии являются косвенным доказательством их существования.

В настоящее время при обсуждении и сопоставлении наблюдений над химическими превращениями используются представления о поведении и свойствах не только молекул и атомов, но и электронов и ядер. Эксперименты, включающие пропускание электрического тока через газы, дают подтверждение существования электронов.

Существование электрического заряда у частиц доказано не только косвенно в опытах Фарадея по электролизу, но и экспериментально по отклонению частиц в электрическом поле. Точные измерения таких отклонений позволяют вычислить отношение заряда электрона к его массе. Опыты Резерфорда по отклонению  $\alpha$ -частиц при бомбардировке ими металлической фольги позволили предположить существование положительно заряженного ядра в атоме и определить его заряд.



Спектроскопические методы (рентгеновская, микроволновая, инфракрасная спектроскопия) позволили определить размеры атомов в молекулах различных веществ.

Основными формами выражения химических знаний являются законы, теории, понятия, модели, экспериментальные факты, номенклатура и др.

В химической науке пользуются общими понятиями (*атом, молекула, элемент, эквивалент* и др.) и специфическими (например, *моль*). Понятие выделяет устойчивый и повторяющийся элемент, характерный для данной совокупности. Например, химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Содержание понятия является совокупностью признаков предметов, отраженных в понятии. Так, в содержании понятия «*молекула*» в число других входит свойство «быть мельчайшей частицей вещества, сохраняющей физические и химические свойства данного вещества».

Понятия не неподвижны, они изменяются со временем. Так, во времена Лавуазье оксид кальция СаО считался элементом, поскольку существующая тогда экспериментальная техника не позволяла доказать, что этот оксид является сложным веществом. С развитием экспериментальной техники, научных теорий понятия наполняются новым содержанием. Эволюции подвергаются не только понятия, но и законы и другие формы научных знаний.

Рассмотрим некоторые основные понятия химии и вопросы химической номенклатуры.

### **3.1.1. Специфическое понятие химии – моль. «Молярный» метод решения задач**

Поскольку масса атомов и молекул очень мала ( $\sim 10^{-24}$  г), то в лабораторных условиях нелегко проводить непосредственные измерения небольших количеств атомов или молекул. Химики для сравнения количеств различных веществ выбрали единицу измерения, большую, чем один атом или одна молекула. Эта единица, называемая молем, содержит большое число ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) формульных единиц, равное числу атомов, содержащихся точно в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Любое вещество состоит из формульных единиц. Формульные единицы в химии – это реально существующие частицы, такие как атомы (Mg, S), молекулы ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ), катионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ), анионы ( $\text{I}^-$ ), радикалы (OH, Cl), условные молекулы ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH), электроны ( $e^-$ ) и т.д.

Если число частиц велико, то их легче взвесить с большой точностью, чем пересчитать. Поэтому химики основывают определение моля на выбранной массе. Число  $6,02 \cdot 10^{23}$  выбрано не произвольно, а таким образом, чтобы атомная масса любого элемента, выраженная в граммах, содержала это число частиц. Так,  $6,02 \cdot 10^{23}$  атомов содержится в 4,00 г гелия (He); в 32,0 г серы (S). Такое же число молекул содержится в 32 г кислорода ( $O_2$ ), в 18 г воды ( $H_2O$ ) и т.д. Масса 1 моль вещества называется молярной массой (г/моль). Молярная масса, выраженная в граммах, численно равна относительной молекулярной массе в углеродной шкале атомных масс. Если молекулярная масса воды составляет 18 а.е.м., то ее молярная масса равна 18 г/моль.

Количества вещества могут быть выражены в различных практических единицах: граммах, объемах, концентрациях, процентах и др. Но теоретическое понимание химии на атомно-молекулярном уровне требует, чтобы количества веществ соответствовали уравнениям химических реакций. Изучение законов количественных соотношений (весовых и объемных) между реагирующими веществами, вывод формул и установление уравнений химических реакций называют стехиометрией.

Уравнение реакции указывает на число молекул или молей веществ, участвующих во взаимодействии, поэтому можно решить любую количественную задачу, связанную с этим уравнением. Для проведения количественных расчетов по уравнению реакции и определения эмпирических формул необходимо использовать единый метод решения – молярный метод. Следует добиться прочного усвоения этого метода. Хотя метод пропорциональных отношений приводит к тем же результатам, но метод решения расчетных задач с использованием понятия моля развивает теоретическое мышление.

Молярный метод решения задач включает следующие этапы:

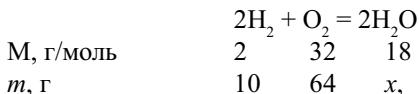
- 1) запись уравнения реакции, подбор коэффициентов;
- 2) преобразование заданных единиц измерения (г, кг,  $см^3$ , л) в моли;
- 3) использование стехиометрического уравнения для определения числа молей участвующих в реакции веществ;
- 4) перевод (если необходимо) молей в практические единицы измерения (г, кг, л).

Приведем примеры задач, которые решены с применением понятия моля. При решении задач подразумевается, что уравнение реакции является суммарным и реакция идет до конца.

**Пример 1.** Сколько граммов воды получится при взаимодействии 10 г водорода с 64 г кислорода?

*Решение.* Поэтапно выполняются следующие действия:

1) записывают уравнение реакции и условие задачи:



где  $M$ ,  $m$  – молярная масса и масса соответственно;

2) заданные массы (г) водорода и кислорода переводят в моли  $n$ :

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= \frac{10 \text{ г}}{2 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль}; \\
 n(\text{O}_2) &= \frac{64 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль};
 \end{aligned}$$

3) из уравнения реакции видно, что два моля водорода стехиометричны ( $\cong$ ) одному молю кислорода, а пять моль водорода должны быть стехиометричны 2,5 молю кислорода. Поскольку кислород находится в недостатке (2 моль), то расчеты необходимо вести по исходному количеству  $\text{O}_2$ . Обращаясь к уравнению реакции, далее проводят логические рассуждения:

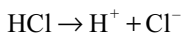
$$\begin{aligned}
 1 \text{ моль } \text{O}_2 &\cong 2 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}; \\
 2,0 \text{ моль } \text{O}_2 &\cong x \text{ моль } \text{H}_2\text{O},
 \end{aligned}$$

откуда  $x = 4 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}$ ;

4) количество воды (4 моль) переводят в массу (г):

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = M \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль} \cdot 4 \text{ моль} = 72 \text{ г}.$$

**Пример 2.** Определить pH 0,01 моль/л раствора HCl. Считать диссоциацию HCl полной



*Решение.* Как видно из схемы реакции, из 1 моль/л молекул HCl образуется 1 моль/л ионов водорода и 1 моль/л хлорид-ионов, следовательно, из 0,01 моль/л HCl возникает 0,01 моль/л  $H^+$  и 0,01 моль/л  $Cl^-$ . Для такого раствора

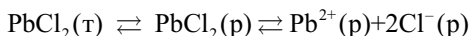
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2.$$

Решение может быть представлено и так:

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль/л HCl} &= 1 \text{ моль/л } H^+; \\ 0,01 \text{ моль/л HCl} &= 0,01 \text{ моль/л } H^+; \\ pH &= -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2. \end{aligned}$$

**Пример 3.** Определить растворимость хлорида свинца, если произведение растворимости  $PbCl_2$  равно  $1,6 \cdot 10^{-5}$  ( $25^\circ C$ ).

*Решение.* В насыщенном растворе  $PbCl_2$  устанавливается равновесие, описываемое уравнением



В соответствии с уравнением процесса в насыщенном растворе

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль ионов } Pb^{2+} &\cong 2 \text{ моль ионов } Cl^-; \\ x \text{ моль ионов } Pb^{2+} &\cong 2x \text{ моль ионов } Cl^-; \\ x \text{ моль/л ионов } Pb^{2+} &\cong 2x \text{ моль/л ионов } Cl^-. \end{aligned}$$

Если равновесную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе обозначить через  $x$ ,  $[Pb^{2+}] = x$  моль/л, то равновесная концентрация ионов хлора  $[Cl^-] = 2x$  моль/л.

Согласно правилу произведения растворимости,

$$ПР = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 1,6 \cdot 10^{-5},$$

откуда  $x = \sqrt[3]{1,6 \cdot 10^{-5} / 4} = 1,59 \cdot 10^{-2}$  моль/л, т.е.  $[Pb^{2+}] = 1,59 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Из уравнения равновесной обратимой реакции в насыщенном растворе  $PbCl_2$  видно, что из 1 моль формульных единиц  $PbCl_2$  образуется 1 моль

ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , т.е. растворимость соли определяется равновесной концентрацией ионов  $\text{Pb}^{2+}(\text{p})$  и будет равна  $1,59 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{PbCl}_2(\text{p})$ . Или то же самое:

$$\begin{aligned}1 \text{ моль/л } \text{PbCl}_2(\text{p}) &= 1 \text{ моль/л } \text{Pb}^{2+}(\text{p}), \\x \text{ моль/л } \text{PbCl}_2(\text{p}) &= x \text{ моль/л } \text{Pb}^{2+}(\text{p}), \\x = [\text{PbCl}_2] &= [\text{Pb}^{2+}] = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

**Пример 4.** Определить простейшую формулу вещества, в состав которого входят 40% (мас.) серы и 60% (мас.) кислорода.

*Решение.* В 100 г оксида  $\text{S}_x\text{O}_y$  масса серы  $m_s = 40$  г, масса кислорода  $m_o = 60$  г. Найдем количества вещества атомов серы и кислорода (в молях) в этой массе оксида:

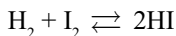
$$n(\text{S}) = \frac{40 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 1,25 \text{ моль}; \quad n(\text{O}) = \frac{60 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} = 3,75 \text{ моль}.$$

Далее рассчитаем молярное соотношение атомов S и O:

$$n(\text{S}) : n(\text{O}) = 1,25 : 3,75 = 1 : 3,$$

т.е. простейшая формула оксида  $\text{SO}_3$ .

**Пример 5.** Константа равновесия обратимой реакции



при некоторой температуре равна 50. Вычислить концентрации всех веществ в момент равновесия, если исходные концентрации водорода и йода были равны 1 и 2 моль/л соответственно.

*Решение.* Согласно уравнению реакции, 1 моль/л водорода стехиометричен 1 моль/л йода и 2 моль/л иодистого водорода. Если предположить, что в реакцию вступило  $x$  моль/л  $\text{H}_2$ , то, соответственно, прореагировало  $x$  моль/л  $\text{I}_2$  и образовалось  $2x$  моль/л  $\text{HI}$ . К моменту равновесия в системе осталось  $(1-x)$  моль/л  $\text{H}_2$ ,  $(2-x)$  моль/л  $\text{I}_2$  и образовалось  $2x$  моль/л  $\text{HI}$ . Записав выражение для константы равновесия реакции

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

и преобразовав его, получим уравнение

$$23x^2 - 75x + 50 = 0.$$

Уравнение имеет два корня:  $x_1 = 2,33$ ;  $x_2 = 0,934$ . Из двух значений  $x$  необходимо выбрать то, которое отвечает условию задачи. Исходная концентрация водорода равна 1 моль/л, следовательно,  $x$  не может иметь значение больше 1 и решение имеет один корень:  $x = 0,934$ . Поскольку прореагировало по 0,934 моль/л  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ , то к моменту равновесия равновесные концентрации компонентов станут следующими:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 1 - 0,934 = 0,066 \text{ моль/л}; \\ [\text{I}_2] &= 2 - 0,934 = 1,066 \text{ моль/л}; \\ [\text{HI}] &= 2x = 1,868 \text{ моль/л}. \end{aligned}$$

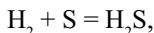
Удобно решение подобных задач представлять в следующем виде:

Равновесная система	$\text{H}_2 +$	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$
Начальные концентрации, моль/л	1	2		0
Прореагировало, моль/л	$x$	$x$		—
Образовалось, моль/л	—	—		$2x$
Осталось к моменту равновесия, моль/л	$1-x$	$2-x$		$2x$

Далее следует нахождение величины  $x$ , как описано выше.

### 3.1.2. Понятие химического эквивалента

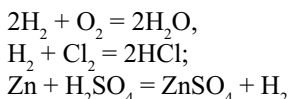
*Эквивалентом* называется такая реальная или условная единица атома, молекулы или любой другой частицы, которая соединяется с одним атомом (ионом) водорода или замещает их в реакции. Согласно закону эквивалентов, элементы всегда соединяются или замещают друг друга в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Так как эквивалент водорода составляет 1,008 а.е.м. (или 1,008 массовых частей), то, исходя, например, из реакции получения сероводорода



можно сказать, что два эквивалента водорода (2,016 а.е.м., или 2,016 массовых частей) соединяются с двумя эквивалентами серы (32,060 а.е.м., или 32,060 массовых частей). Эквивалент серы в молекуле  $\text{H}_2\text{S}$  равен 16,030 а.е.м. (16,030 массовым частям) или просто 16,030.

Значение молярной массы эквивалента (масса 1 моль эквивалента) атома элемента или сложного вещества численно совпадает со значением эквивалента (безразмерная величина), но выражается в г/моль (так, молярная масса эквивалента серы в  $\text{H}_2\text{S}$  составляет 16,030 г/моль).

Поскольку не все элементы соединяются с водородом или замещают его в реакциях, то определить эквиваленты таких элементов можно по эквивалентам других элементов, которые соединяются с водородом или замещают его в реакциях, например:



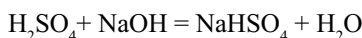
В указанных реакциях 1,008 а.е.м. (или 1,008 массовых частей) водорода соединяется с 8,000 и 35,453 а.е.м. (массовыми частями) кислорода и хлора, а также замещает 32,690 а.е.м. (массовых частей) цинка. Поэтому эквиваленты кислорода, хлора и цинка будут равны 8,000; 35,453; 32,690 соответственно; эти же числа с размерностью г/моль принимаются за молярные массы эквивалента указанных элементов и могут быть использованы для определения молярных масс эквивалента атомов элементов или сложных веществ, непосредственно не взаимодействующих с водородом или не замещающих его в реакциях (медь, ртуть и др.).

Молярная масса эквивалента сложного вещества зависит от того, в какой конкретной реакции это вещество участвует. Эквиваленты – это условные частицы веществ, которые в  $Z_{\text{в}}$  раз меньше, чем соответствующие формульные единицы (ФЕ) веществ, или равны последним. В одной формульной единице вещества В (реально существующей частице вещества) может содержаться  $Z_{\text{в}}$  эквивалента этого вещества, тогда молярная масса эквивалента вещества В ( $M_{\text{эк}}(\text{В})$ ) равна отношению молярной массы вещества В ( $M_{\text{в}}$ ) к числу эквивалентов этого вещества:

$$M_{\text{эк}}(\text{B}) = \frac{M_{\text{B}}}{Z_{\text{B}}}.$$

Число  $Z_{\text{B}}$ , называемое эквивалентным числом, является безразмерной величиной и определяется химической реакцией, в которой данное вещество участвует.

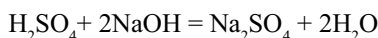
В обменных реакциях эквивалентное число  $Z_{\text{B}}$  вещества определяется в соответствии со стехиометрией реакции. Например, в реакции



1 ФЕ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует с 1 ФЕ  $\text{NaOH}$  и число эквивалентов серной кислоты  $Z_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ , так как  $Z_{\text{NaOH}} = 1$  (эквиваленты  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  совпадают с их формульными единицами). Молярная масса эквивалента серной кислоты в указанной реакции составит

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{Z_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{98 \text{ г/моль}}{1} = 98 \text{ г/моль}.$$

В реакции



эквивалентное число  $Z_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ , так как на 1 ФЕ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется 2 ФЕ  $\text{NaOH}$  ( $Z_{\text{NaOH}} = 1$ ), и молярная масса эквивалента серной кислоты в этой реакции

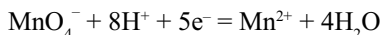
$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Как видно из рассмотренных примеров, в реакциях нейтрализации молярная масса эквивалента кислоты или основания равна такому количеству их молярной массы, которое высвобождает или поглощает 1 моль протонов.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентные числа для окислителя и восстановителя определяются по числу электронов, которые принимает одна ФЕ окислителя или отдает 1 ФЕ восстановителя. Напри-



мер, в окислительно-восстановительных реакциях с участием  $\text{KMnO}_4$  эквивалентное число может быть равно 1, 3 или 5 и соответствующие эквиваленты будут составлять 1,  $\frac{1}{3}$  и  $\frac{1}{5}$  формульной единицы  $\text{KMnO}_4$  (158,03). Так, в полуреакции



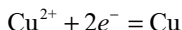
$Z_{\text{MnO}_4^-} = 5$ , значит,  $Z_{\text{KMnO}_4} = 5$ ; эквивалент перманганата калия

$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,03}{5} = 31,6,$$

а молярная масса эквивалента  $\text{KMnO}_4$

$$M_{\text{эк}} = \frac{158,03 \text{ г/моль}}{5} = 31,6 \text{ г/моль}.$$

Аналогично находятся молярные массы эквивалента окислителя и восстановителя для реакций электролиза. Так, для реакции восстановления меди на катоде



эквивалентное число окислителя  $Z_{\text{Cu}^{2+}} = 2$  и молярная масса эквивалента меди

$$M_{\text{эк}}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г/моль}.$$

Приведем (табл. 2) для некоторых веществ соотношения между молярной массой и молярной массой эквивалента в окислительно-восстановительных и кислотно-основных реакциях.

Основными экспериментальными методами определения эквивалентов элементов являются:

1. Метод прямого определения, когда находят весовое количество элемента, соединившегося с 1 г водорода или с 8 г кислорода.

Т а б л и ц а 2

Реагент	Продукт	Тип реакции	Масса 1 моль реагента, г	Масса 1 моль эквивалента реагента, г
KMnO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Восстановление (5e <sup>-</sup> )	158,0	158:5 = 31,6
KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	Восстановление (3e <sup>-</sup> )	158,0	158:3 = 52,7
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	Окисление (2e <sup>-</sup> )	134,0	134:2 = 67,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Кислота (2H <sup>+</sup> )	98,0	98,0 : 2 = 49,0
Al(OH) <sub>3</sub>	Al <sup>3+</sup>	Основание (3OH <sup>-</sup> )	78,0	78,0 : 3 = 26,0

2. Аналитический метод позволяет по количественному составу соединения данного элемента с другим, эквивалент которого известен, определить эквивалент данного элемента.

3. Метод вытеснения позволяет найти молярную массу эквивалента металла, вытеснившего 1 моль атомов водорода, т.е. молярную массу эквивалента водорода, равную 1 г/моль (или 11200 мл/моль H<sub>2</sub> при н.у.)

4. Электрохимический метод определения эквивалентов основан на законе Фарадея, согласно которому 1 F или 96500 Кл электричества (это заряд, который несет на себе один моль электронов) выделяют из электролита один эквивалент вещества.

### 3.1.3. Номенклатура неорганических соединений

Химическая номенклатура складывается из формул и названий, переход между ними определяется системой номенклатурных правил Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК).

Систематические названия простых веществ складываются из числовой приставки, указывающей число атомов элемента (числовая приставка моно- часто опускается), и названия элемента:

Ca – кальций;            O<sub>2</sub> – диоксигород;  
Li<sub>2</sub> – дилитий;        S<sub>8</sub> – октасера.

Для некоторых простых веществ используются специальные названия: P<sub>4</sub> – белый фосфор, O<sub>3</sub> – озон, C (куб.) – алмаз и др.

Систематические названия сложных веществ складываются из названия в именительном падеже электроотрицательной части и названия в родитель-

ном падеже электроположительной части. В название одноэлементной электроотрицательной части входит суффикс *-ид-*, многоэлементной – *-ат*. Название одноэлементной положительной части строится из русского названия элемента с указанием его степени окисления римской цифрой в скобках или его заряда в случае многоатомных катионов. Название многоэлементных электроположительных частей осуществляется по правилам номенклатуры комплексных соединений.

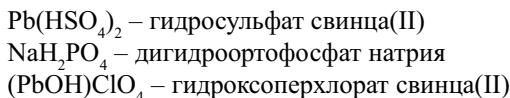
Систематические названия некоторых сложных веществ приведены ниже:

$\text{Cl}_2\text{O}$  – оксид дихлора  
 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – триоксид дихрома  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – тетраоксофосфат триводорода  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – гидроксид железа(III)  
 $\text{CuSO}_4$  – сульфат меди(II)  
 $\text{HClO}_2$  – диоксохлорат(III) водорода  
 $\text{V}_2\text{O}_5$  – оксид ванадия(V)  
 $\text{HReO}_4$  – тетраоксорениевая(VII) кислота.

Кроме систематических форм названия, правила ИЮПАК разрешают пользоваться также традиционными, особенно для распространенных кислот, их анионов и солей этих анионов:

Кислота	Анион
$\text{HClO}$ – хлорноватистая	$\text{ClO}^-$ – гипохлорит-
$\text{HClO}_2$ – хлористая	$\text{ClO}_2^-$ – хлорит-
$\text{HClO}_3$ – хлорноватая	$\text{ClO}_3^-$ – хлорат-
$\text{HClO}_4$ – хлорная	$\text{ClO}_4^-$ – перхлорат-
$\text{H}_2\text{SO}_3$ – сернистая	$\text{SO}_3^{2-}$ – сульфит-
$\text{HNO}_2$ – азотистая	$\text{NO}_2^-$ – нитрит-
$\text{HNO}_3$ – азотная	$\text{NO}_3^-$ – нитрат-
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисерная	$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ – дисульфат-
$\text{HPO}_3$ – метафосфорная	$\text{PO}_3^-$ – метафосфат-
$\text{H}_3\text{AsO}_4$ – мышьяковая	$\text{AsO}_4^{3-}$ – арсенат-
$\text{HBO}_2$ – метаборная	$\text{BO}_2^-$ – метаборат-
$\text{KClO}_3$ – хлорат калия	
$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ – арсенат аммония	
$\text{K}_2\text{SO}_3$ – сульфит калия	

В названии кислых и основных солей употребляются приставки *гидро-* и *гидроксо-* соответственно:



Для некоторых катионов, анионов и известных веществ используются не систематические, а специальные названия, которые необходимо запомнить:

Катионы	Анионы	Вещества
$\text{H}^+$ – гидро-	$\text{CN}^-$ – цианид-	$\text{H}_2\text{O}$ – вода
$\text{H}_3\text{O}^+$ – оксоний-	$\text{HO}_2^-$ – гидропероксид-	$\text{H}_2\text{S}$ – сероводород
$\text{N}_2\text{H}_5^+$ – гидразиний(+1)-	$\text{N}_3^-$ – азид-	$\text{SbH}_3$ – стибин
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ – гидразиний(+2)-	$\text{HS}^-$ – гидросульфид-	$\text{HN}_3$ – азидоводород
$\text{NO}^+$ – нитрозил-	$\text{I}_3^-$ – трийодид(1-)-	$\text{NH}_3$ – аммиак
$\text{NO}_2^+$ – нитроил-	$\text{CN}_2^{2-}$ – цианамид-	$\text{NH}_2\text{Cl}$ – хлорамин
$\text{O}_2^+$ – диоксигенил-	$\text{NH}^{2-}$ – имид-	$\text{SiH}_4$ – силан
$\text{UO}_2^{2+}$ – уранил-	$\text{NH}_2^-$ – амид-	$\text{AsH}_3$ – арсин
$\text{VO}^{2+}$ – ванадил(IV)-		

Вопросы номенклатуры комплексных соединений рассмотрены в теме 8.

### 3.2. Семинар 1. Основные понятия и законы химии. Методы определения атомных и молекулярных масс

1. Основные понятия химии: элемент, атом, молекула, химическое соединение; атомная, молекулярная, молярная, формульная массы; понятие эквивалента; специфическое понятие «моль».

2. Методы определения атомных масс элементов: методы Канницаро, Дюлонга и Пти; масс-спектрометрический метод; определение масс изотопов, образующихся при ядерных реакциях. Использование правила изоморфизма для определения атомных масс элементов.

3. Методы определения молекулярных масс газов и летучих веществ.

4. Основные законы химии: закон сохранения массы – энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов, закон объемных отношений Гей-Люссака, закон Авогадро. Эволюция основных законов.

Вопросы и задания

1. Указать абсолютную ( $M_{O_2}$ ), относительную ( $M_r$ ) молекулярные массы и молярную ( $M$ ) массу кислорода. Какова размерность этих величин?

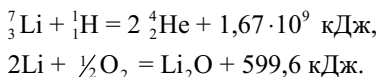
2. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме радия-226? Записать символ этого изотопа.

3. 0,1735 г металла соединяется с 280 мл хлора (у.н.) Удельная теплоемкость  $c$  металла 3,556 Дж/г·град. Вычислить его атомную массу.

4. Содержание элемента в оксиде составляет 0,684 мас.д. Этот элемент образует соединение, изоморфное алюмокалиевым квасцам  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Определить атомную массу элемента.

5. Определить молекулярную массу и формулу соединения, содержащего 0,304 мас.д. азота и 0,696 мас.д. кислорода. Плотность соединения по водороду равна 46 (у.н.).

6. Вычислить уменьшение (дефект) массы продуктов реакции:



7. Вычислить дефект массы при образовании атома углерода-12 из протонов, нейтронов и электронов.

8. По отклонению пучка катодных лучей в электрическом и магнитном полях Томсон вычислил отношение заряда этих частиц (электронов  $e$ ) к их массе ( $m$ ):

$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^8 \text{ Кл/г}.$$

Зная, что  $1F$  – это заряд 1 моль электронов, вычислить заряд и массу одного электрона.

9. Назвать по международной номенклатуре следующие соединения:  $H_3BO_3$ ,  $CaH_2$ ,  $H_2S_2$ ,  $NH_3$ ,  $(CuOH)_2SO_4$ ,  $Na_3BiO_4$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $BiOCl$ ,  $NOCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $NaHSO_4$ ,  $H_2S_2O_6$ ,  $KAlO_2$ ,  $Co_2O_3$ ,  $AgOH$ ,  $GeH_4$ ,  $H_2O$ ,  $H_2CO_3$ . Какие из этих соединений имеют традиционные названия?

*Литература к семинару*

1. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 7–33.
2. **Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 5–12.
3. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 22–28; 85–100.
4. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 13–47, 113–150, 267–294.
5. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Ч. 1. С.42–109.

**3.3. Подготовка к лабораторной работе № 2**

1. Дать определение молекулярной массы вещества, формульной массы. В чем различие понятий молярной и молекулярной массы вещества? Привести примеры.
2. Какие методы определения молекулярных масс газообразных, жидких и твердых веществ вы знаете?
3. Вывести уравнение Клапейрона–Менделеева. Вычислить значение газовой постоянной  $R$ , выраженное в

$$\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \frac{\text{мл} \cdot \text{мм рт. ст.}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

4. Вычислить молекулярную массу газа, если известно, что масса 280 мл его при температуре 21°C и давлении 2 атм равна 0,65 г.
5. Плотность по водороду смеси кислорода с озоном найдена равной 16,4. Какую часть объема смеси занимает озон?
6. Установить формулу вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, если известно соотношение их масс – 6 : 1 : 8 и плотность паров вещества по воздуху – 2,07 (у.н.).
7. Составить план выполнения экспериментальной работы по определению молекулярной массы  $\text{CO}_2$ .

### 3.4. Лабораторная работа № 2.

#### *Определение молекулярной массы углекислого газа*

Молекулярную массу газообразного вещества можно определить путем нахождения его относительной плотности. Из закона Авогадро следует, что массы равных объемов газов, находящихся при одинаковых физических условиях, относятся друг к другу, как их молекулярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (1)$$

Отношение масс одного и того же объема двух газов, взятых при одинаковых условиях, называют плотностью первого газа по второму

$$\frac{m_1}{m_2} = D. \quad (2)$$

Обычно это отношение определяют для объемов, приведенных к нормальным условиям (0°C, 1 атм), используя уравнение

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T},$$

откуда

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T}$$

(значения  $P$ ,  $V$ ,  $T$  относятся к условиям опыта;  $T_0 = 273$  К,  $P_0 = 1$  атм). Из уравнений (1) и (2) следует

$$\frac{M_1}{M_2} = D, \text{ или } M_1 = DM_2.$$

Если плотность газа выражена по отношению к воздуху ( $D_{\text{в}}$ ), формула для определения его молекулярной массы имеет вид

$$M = 29 D_{\text{в}}.$$

Чтобы применить последнее уравнение для определения молекулярной массы газообразного вещества, необходимо экспериментально найти массу данного объема газа  $V$ , измеренного при условиях опыта, полученный объем газа  $V$  привести к нормальным условиям ( $V_0$ ), вычислить массу воздуха в объеме  $V_0$ , относительную плотность  $D_B$  газа по воздуху и молекулярную массу  $M$  исследуемого газа.

Зная массу газа  $m$ , его объем  $V$ , температуру  $T$  и давление  $P$  при условиях опыта, можно вычислить также молекулярную массу  $M$  газа, применив уравнение Клапейрона–Менделеева

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

откуда

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

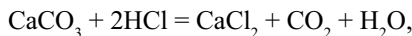
Величина универсальной газовой постоянной

$$R = \frac{P_0 V_0}{273}$$

зависит от размерности объема и давления одного моля газа.

Можно вычислить молекулярную массу газа и, наконец, третьим способом, приводя измеренный экспериментально объем газа  $V$  (с массой газа  $m$ ) к нормальным условиям (0°C, 1 атм) и используя закон Авогадро. Если в вычисленном при нормальных условиях объеме газа  $V_0$  содержится  $m$  г газа, то в объеме 22,4 л будет содержаться масса газа, равная его молярной массе.

*Выполнение работы.* Очищенный углекислый газ получают в *аппарате Киппа* (рис. 22). В аппарат через воронку наливают разбавленную соляную кислоту (1:4), которая должна заполнить весь нижний резервуар 1 и часть верхнего 3. В средний резервуар 2 аппарата Киппа поместить кусочки мрамора. Если открыть кран 4, то соляная кислота взаимодействует с мрамором



выделяющийся  $\text{CO}_2$  проходит склянку 5 с раствором  $\text{NaHCO}_3$  (улавливаются брызги  $\text{HCl}$ ), затем склянку 6 с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для осушки газа).



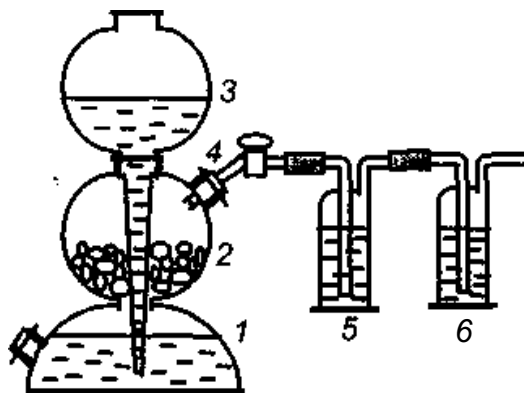


Рис. 22. Аппарат Киппа

Для выполнения работы взять сухую плоскодонную колбу емкостью 300–500 мл с резиновой пробкой. С помощью резинового кольца или стеклографа отметить глубину погружения пробки. Колбу с пробкой и находящимся в ней воздухом взвесить на техномических весах с точностью до 0,01 г. Затем наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа, опустив газоотводную трубку до дна колбы. После наполнения колбы газом (проба горячей лучиной) медленно вынуть газоотводную трубку, закрыть колбу пробкой на отмеченную глубину и взвесить ее.

Опыт необходимо повторить. Для этого из колбы «вылить» углекислый газ, снова взвесить ее с воздухом, затем с  $\text{CO}_2$ . Заполнение колбы воздухом, углекислым газом, ее взвешивание следует производить до постоянных результатов. После этого необходимо приступить к нахождению объема колбы. Объем колбы, равный объему воздуха и  $\text{CO}_2$ , определить, наполнив ее до отметки водой комнатной температуры и измерив объем (в мл) налитой воды мерным цилиндром. Давление и температуру в лаборатории определить по барометру и термометру. Массу воздуха, заполняющего колбу, вычислить, приведя объем его к нормальным условиям и имея в виду, что 1 л воздуха весит 1,293 г (н.у.).

Величину молекулярной массы  $\text{CO}_2$  рассчитать как среднюю из результатов двух-трех опытов по трем формулам. Результаты измерений и расчетов представить в указанном виде:

Данные опытов и расчетов	Номер опыта	
	1	2
Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$ , г		
Масса колбы с CO <sub>2</sub> и пробкой $m_2$ , г		
Атмосферное давление $P$ , мм рт. ст.		
Температура, К		
Объем колбы $V$ , равный объему газа, мл		
Объем воздуха $V_0$ (н.у.), мл		
Масса воздуха $m_3$ в объеме $V_0$ , г		
Масса пустой колбы с пробкой $m_4 = m_1 - m_3$ , г		
Масса CO <sub>2</sub> в объеме колбы $m_5 = m_2 - m_4$ , г		
Относительная плотность CO <sub>2</sub> по воздуху, $D_B = m_5/m_3$		
Молекулярная масса CO <sub>2</sub> $M = 29 \bar{D}_B$		
Молекулярная масса CO <sub>2</sub> $M = \bar{m}_5 \cdot RT/PV$		
Молекулярная масса CO <sub>2</sub> $M = 22400 \bar{m}_5 / V_0$		
Абсолютная ошибка определений		
Относительная ошибка определений, %		

Величины  $\bar{D}_B$  и  $\bar{m}_5$  представляют средние значения относительной плотности и массы CO<sub>2</sub>, определенные по данным двух-трех опытов.

### 3.5. Дополнительные лабораторные работы

#### 3.5.1. Подготовка к лабораторной работе по определению эквивалента металла

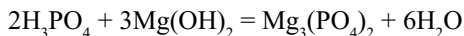
1. Сформулировать закон эквивалентов, дать его математическое выражение. Привести примеры реакций, в которых одно и то же простое или сложное вещество имеет разные эквиваленты. Что называется эквивалентным числом?

2. Какими методами можно определить эквивалент магния? Привести уравнения реакций, лежащих в основе предложенных методов.

3. Магний массой в 2 г вытесняет 0,1659 г водорода, 17,75 г серебра и 10,46 г меди из соединений этих элементов. Найти эквиваленты указанных металлов (Mg, Ag, Cu).

4. Что называется нормальной концентрацией раствора? Указать нормальную концентрацию 1 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взаимодействующего с раствором гидроксида натрия с образованием среднего сульфата  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

5. Определить молярные массы эквивалентов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в реакции нейтрализации фосфорной кислоты гидроксидом магния



6. Вывести соотношение  $N_1 V_1 = N_2 V_2$ , где  $N_1$  и  $N_2$  – нормальные концентрации растворов кислоты и основания соответственно, а  $V_1$  и  $V_2$  – их объемы в момент нейтрализации.

7. Для нейтрализации 25,00 мл раствора гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  потребовалось 10,81 мл 0,1 н раствора  $\text{HCl}$ . Вычислить нормальную и молярную концентрации раствора гидроксида кальция и весовое количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержащееся в 1 л этого раствора.

8. Определить эквивалент никеля, если для выделения на катоде 4 г металла было пропущено через раствор его соли 13150 Кл электричества.

### ***3.5.2. Лабораторная работа. Определение эквивалента металла по реакции вытеснения им водорода***

Метод определения эквивалентов металлов, которые растворимы в кислотах и щелочах, основан на реакции вытеснения металлами водорода, измерении его объема. Этот метод является наиболее простым.

Молярной массе эквивалента водорода (1 г/моль) соответствует объем водорода ( $\text{H}_2$ ), равный половине его молярного объема, т.е. 11200 мл/моль (н.у.). Определив массу  $m$  (в г) прореагировавшего металла, объем  $V_0$  (в мл) выделившегося водорода (н.у.), вычисляют молярную массу эквивалента металла (г/моль):

$$M_{\text{эк}} = \frac{m \cdot 11200}{V_0}.$$

Значение эквивалента металла  $\mathcal{E}_m$  (безразмерная величина) численно равно его молярной массе эквивалента  $M_{\text{эк}}$  (масса 1 моль эквивалента, г/моль).

*Выполнение работы.* Для определения эквивалента металла (магния или цинка) собрать прибор, изображенный на рис. 23. С точностью до 0,01 г взвесить 0,1 г цинка или 0,04 г магния. Масса любого металла должна быть такой, чтобы бюретка 1 была заполнена газом примерно на  $\frac{3}{4}$  ее объема. Навеску металла поместить в одну часть сосуда Ландольта 2, туда же внести кристаллик медного купороса (для чего?). В другую часть сосуда 2 через воронку влить 6 мл 0,5 моль/л раствора  $H_2SO_4$  (этот объем должен составлять не более 75% объема колена сосуда 2). В бюретку 1 с делениями и объемом 50 мл через трубку или воронку 3 налить воду немного ниже нулевого деления 5 и плотно закрыть бюретку пробкой со стеклянной трубкой 4, на конец которой надета каучуковая трубка.

Сосуд 2 закрыть резиновой пробкой со стеклянной трубкой и присоединить его к концу трубки 4. Для проверки герметичности прибора опустить или поднять уравнильный сосуд 3 вместе с кольцом на 10–15 см. Если уровень воды в бюретке не изменяется, то прибор герметичен и работу можно выполнять. В случае же значительного изменения уровня воды в бюретке устранить негерметичность прибора.

С точностью до 0,1 мл записать уровень воды  $V_1$  в бюретке до начала опыта.

Осторожно наклонив сосуд 2, привести в контакт металл и кислоту. Наблюдать растворение металла и вытеснение воды из бюретки в уравнильный сосуд (воронку или трубку необходимо брать таких размеров, чтобы в них помещалось примерно 50 мл воды). В случае медленного растворения металла можно сосуд 2 слегка подогреть (но не до кипения!). После полного растворения металла выждать, пока реакционный сосуд примет комнатную темпе-

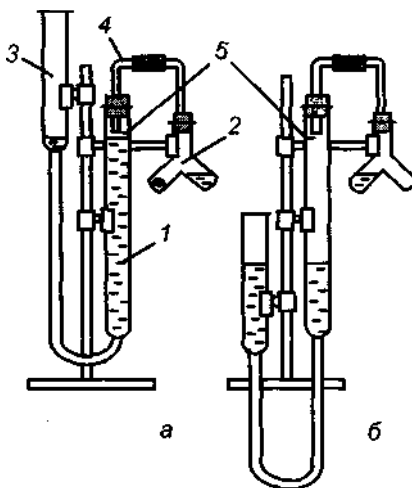


Рис. 23. Прибор для определения эквивалента металла: а – положение уровня воды в бюретке и уравнильном сосуде до начала опыта; б – в конце опыта

ратуру; затем установить на одной высоте уровень воды в бюретке и уравнительном сосуде, чтобы давление внутри прибора было равно атмосферному. Записать уровень воды  $V_2$  в бюретке после проведения опыта.

Опыт повторить с той же или меньшей массой металла. Результаты эксперимента и расчетов записать в лабораторный журнал по предложенной форме:

Данные опытов и расчетов	Номер опыта	
	1	2
Масса металла, г		
Температура опыта, $T = 273 + t^{\circ}\text{C}$ , К		
Атмосферное давление $P$ , мм рт. ст.		
Давление водяного пара $h$ при условии опыта, мм рт. ст.		
Уровень воды в бюретке до опыта $V_1$ , мл		
Уровень воды в бюретке после опыта $V_2$ , мл		
Объем выделившегося водорода $V_{\text{H}_2} = V_2 - V_1$ , мл		
Объем водорода при нормальных условиях $V_0$ , мл		
Опытный эквивалент металла (среднее значение из двух опытов)		
Теоретическое значение эквивалента		
Величина ошибки определения эквивалента $\delta$ , %		

Объем выделившегося водорода  $V_{\text{H}_2}$  приводить к нормальным условиям следует по формуле

$$V_0 = \frac{V_{\text{H}_2} (P - h) \cdot 273}{760 \cdot T}.$$

Поправку  $h$  в атмосферное давление  $P$  вводят потому, что общее давление на воду в бюретке складывается из парциальных давлений водорода и паров воды. Величину ошибки определения эквивалента металла  $\mathfrak{E}_\text{м}$  находят по формуле

$$\delta = \pm \frac{(\mathfrak{E}_\text{теор} - \mathfrak{E}_\text{эксп}) \cdot 100\%}{\mathfrak{E}_\text{теор}}.$$

### **3.5.3. Подготовка к лабораторной работе по определению атомной массы металла**

1. Дать определение атомной единицы массы (а.е.м.) и атомной массы элемента. Какие шкалы атомных масс вам известны?
2. Какая зависимость существует между атомной массой элемента, его эквивалентом и валентностью?
3. Анализ ряда веществ, содержащих в своих молекулах гипотетический элемент X, дал массу элемента X, приходящуюся на одну молекулу вещества:

Вещество	Масса элемента X в молекуле, а.е.м.
1	22
2	88
3	44

- Каково наиболее вероятное значение атомной массы элемента X?
4. Серебро имеет два устойчивых изотопа. При помощи масс-спектрографа установлено, что массы этих изотопов равны 106,902 и 108,900 а.е.м., причем относительные их количества (числовое соотношение ядер) составляют, соответственно, 51,35 и 48,65%. Чему равна атомная масса серебра, вычисленная на основании этих данных?
  5. Металл М образует оксид  $M_2O_3$ , содержащий 68,4% (мас.) металла. Вычислить атомную массу этого металла.
  6. Вычислить атомную массу двухвалентного металла, если 2,2 г его вытесняют из кислоты 0,81 л водорода при 22°C и 101,9 кПа.
  7. В 1,02 г оксида металла содержится 0,2112 г кислорода. Определить точную атомную массу металла, если его удельная теплоемкость равна 0,1463 Дж/град·г.

### **3.5.4. Лабораторная работа. Определение атомной массы металла по его теплоемкости**

Учеными Дюлонгом и Пти (1819 г.) была обнаружена корреляция между атомной массой металлов и их удельной теплоемкостью, которая легко поддается измерению. Ученые обратили внимание на то, что для многих

твердых простых веществ с известной атомной массой молярная теплоемкость близка к 25 Дж/град·моль. Молярная теплоемкость – количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 моль твердого простого вещества на 1°С, причем молярная теплоемкость  $C$  равна произведению удельной теплоемкости  $c$  (Дж/град·г) на атомную массу  $A$  (г/моль) вещества, т.е.

$$C = c \cdot A \approx 25 \text{ Дж/град·моль.}$$

Приведем некоторые данные по молярным теплоемкостям твердых веществ, рассчитанные Дюлонгом и Пти по известным в их время атомным массам элементов.

Элемент	Удельная теплоемкость, Дж/град·г	Атомная масса, г/моль	Молярная теплоемкость, Дж/град·моль
Cu	0,397	63,31	25,13
Ni	0,433	59,0	25,55
Zn	0,388	64,5	25,01
Ca	0,627	39,36	24,67
S	0,787	32,19	25,33

Определив экспериментально удельную теплоемкость твердого простого вещества и учитывая по правилу Дюлонга и Пти, что молярная теплоемкость вещества в твердом состоянии в первом приближении есть величина постоянная (примерно 26,4; это величина, уточненная после Дюлонга и Пти), вычисляют приблизительную атомную массу элемента:

$$A \approx \frac{26,4}{c}.$$

Для вычисления более точной атомной массы нужно найти эквивалент данного элемента в определенном соединении. Зная соотношение между атомной массой  $A$  элемента, его эквивалентом  $\mathcal{E}$  и валентностью  $B$  ( $A = \mathcal{E}B$ ), находят валентность элемента делением приблизительной атомной массы на эквивалент

$$B = \frac{A}{\mathcal{E}}.$$

Полученное значение валентности округляют до целого числа и, умножив последнее на найденный эквивалент, определяют истинную атомную массу элемента с точностью до 0,01%. Наиболее точные (до 0,001 и даже до 0,0001%) определения атомных масс производятся современными физическими методами, например при помощи масс-спектрографа.

Рассмотрим на примере расчет атомной массы металла по методу Дюлонга и Пти.

**Пример 1.** Оксид металла содержит 7,39% (мас.) кислорода. Удельная теплоемкость металла 0,1338 Дж/град·г. Определить атомную массу металла.

*Решение.* 1. Находим содержание металла в оксиде:

$$100 - 7,39 = 92,61\%.$$

2. Используя математическое выражение закона эквивалентов

$$\frac{m_m}{m_0} = \frac{\mathfrak{E}_m}{\mathfrak{E}_0},$$

определяем эквивалент металла

$$\mathfrak{E}_m = \frac{m_m \mathfrak{E}_0}{m_0} = \frac{92,61 \cdot 8}{7,39} = 100,25.$$

Молярная масса эквивалента металла  $M_{\text{эк}}$  составит 100,25 г/моль.

3. На основании закона Дюлонга и Пти вычисляем приближенную атомную массу металла

$$A \approx \frac{26,4}{0,1338} \approx 197,3 \text{ г/моль.}$$

4. Находим валентность металла в его оксиде

$$B = \frac{A}{M_{\text{эк}}} = \frac{197,3 \text{ г/моль}}{100,25 \text{ г/моль}} = 2.$$

5. Определяем точную относительную атомную массу металла

$$A = \mathfrak{E}_m \cdot B = 100,25 \cdot 2 = 200,5.$$



*Выполнение работы.* Определение удельной теплоемкости металла проводят в калориметре (рис. 24), который состоит из двух стаканов: внутренний стакан емкостью около 250 мл для уменьшения теплоотдачи на корковой пробке устанавливают в стакан емкостью 500 мл. Через картонную крышку, закрывающую внутренний стакан, вставляют термометр с ценой деления  $0,1^\circ$ .

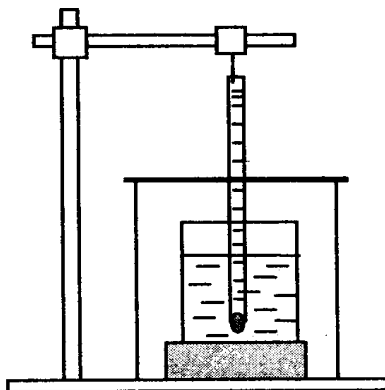


Рис. 24. Прибор для определения теплоемкости металла

Взвесить внутренний стакан калориметра, влить в него точно отмеренный (пипетками) объем дистиллированной воды (200 мл), перенести стакан в калориметр и через некоторое время определить температуру воды  $t_0$ .

В отдельный стакан налить 250 мл воды, довести ее до кипения и опустить в воду на 10–15 мин подвешенный на нитке кусок металла массой около 50 г (Zn, Mg, Pb), взвешенный на теххимических весах. Следить, чтобы металл был целиком погружен в воду и не касался дна стакана. Измерить температуру  $t_2$  кипящей воды в стакане (такую же температуру будет иметь и металл).

Нагретый металл быстро перенести во внутренний стакан калориметра, закрыть калориметр крышкой и определить максимальную температуру воды  $t_1$ . Для этого показания термометра записывать через 10–15 с, пока не будет достигнуто наибольшее значение температуры и оно не начнет уменьшаться.

Опыт повторить, поместив в калориметр другой, точно отмеренный объем воды (150 мл).

Результаты опытов записать по указанной форме:

Данные опытов и расчетов	Номер опыта	
	1	2
Масса стакана $m_0$ , г		
Масса металла $m$ , г		
Начальная температура металла $t_2$ , °C		
Масса воды в калориметре, г		
Начальная температура в калориметре $t_0$ , °C		
Максимальная температура в калориметре $t_1$ , °C		
Удельная теплоемкость воды, Дж/град·г		
Удельная теплоемкость стекла, Дж/град·г		
Повышение температуры воды в калориметре $t_1 - t_0$ , °C		
Понижение температуры металла $t_2 - t_1$ , °C		
Количество теплоты, поглощенной стеклом и термометром		
Удельная теплоемкость металла $c_m$ , Дж/град·г		
Приближенное значение атомной массы металла $A$ , г/моль		

Чтобы оценить количество теплоты, поглощенной стеклом стакана калориметра, необходимо отметить уровень воды в стакане при погружении в него металла. На основании этих данных и массы стакана  $m_0$  определить приблизительно массу стекла  $m_2$  стакана, нагретого водой. Масса стекла термометра, погруженного в воду, равна примерно 2 г.

В результате проведенного опыта при погружении металла в калориметр вода приобрела теплоты  $Q_1 = (t_1 - t_0) \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 200$  Дж; стекло поглотило  $Q_2 = (t_1 - t_0) \cdot c_{\text{стек}} (m_2 + 2)$  Дж; металл потерял  $Q_3 = (t_2 - t_1) \cdot c_m \cdot m$  Дж, где  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $c_{\text{стек}}$ ,  $c_m$  – удельные теплоемкости воды (см. справочник), стекла (0,8 Дж/град·г) и металла соответственно.

Используя соотношение

$$Q_3 = Q_1 + Q_2,$$

вычислить удельную теплоемкость металла  $c_m$  и приближенное значение атомной массы  $A$  металла. Зная приближенную атомную массу металла (г/моль) и ранее определенную его молярную массу эквивалента (г/моль), вычислить валентность и точную атомную массу металла.

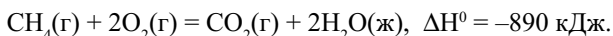
### 3.5.5. Задания для самостоятельной работы

1. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атоме урана-238? Записать символ этого изотопа.

2. Бор имеет два естественных изотопа:  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ . Известно, что 80,22% его атомов представляют собой изотоп  $^{11}\text{B}$  с атомной массой 11,009 а.е.м. Пользуясь значением естественной атомной массы, приведенной в периодической системе, вычислить атомную массу изотопа  $^{10}\text{B}$ .

3. Аргон, калий и кальций имеют нуклиды ядра с массовым числом 40. Сколько протонов и сколько нейтронов содержится в каждом из этих трех ядер?

4. Вычислить дефект массы при реакции сгорания одного моля  $\text{CH}_4$ :



5. Бакстер и Гувер при определении атомной массы железа брали 7,59712 г тщательно очищенного оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и восстанавливали его нагреванием в токе водорода. При этом было получено 5,31364 г металлического железа. Используя значение атомной массы кислорода (15,9994), рассчитать атомную массу железа по результатам этого опыта и сравнить со значением атомной массы железа, приведенной в современной справочной литературе.

6. Соединение содержит 40% (мас.) углерода, 53,33% кислорода и 6,67% водорода. Плотность паров этого соединения равна 2,67 г/л (н.у.). Определить эмпирическую формулу соединения, его молекулярную массу и молекулярную формулу.

7. Уран массой 1 г реагирует с 0,0126 г газообразного водорода. Удельная теплоемкость металлического урана равна 1,113 Дж/град·г. Вычислить атомную массу урана, указать валентность урана в его гидриде.

8. Металл массой 3,7 г соединяется с 1,975 г газообразного кислорода. Удельная теплоемкость металла равна 0,586 Дж/град·г. Определить эквивалент и атомную массу металла. Что это за металл?

9. Эквивалент свинца в диоксиде свинца равен 51,8. Найти атомную массу свинца.

10. Оксид серебра содержит 93,05% (мас.) серебра. Чему равна атомная масса серебра?

11. Минерал линнеит содержит 58% (мас.) кобальта и 42% серы. Удельная теплоемкость металлического кобальта составляет 0,434 Дж/град·г.

Вычислить атомную массу кобальта и эмпирическую формулу минерала, зная, что атомная масса серы составляет 32,0.

12. На основании данных о плотности пара камфоры (3,84 г/л при 210°C и 1 атм) и результатов химического анализа в 1811 г. Авогадро приписал камфоре формулу  $C_{10}H_{16}O$ . Какой молекулярной массе соответствует определенная плотность паров камфоры?

13. Имеются ли в твердой соли молекулы? Каков смысл выражений «молекулярная масса», «формульная масса»? Сколько ионов натрия содержится в 1 моль формульных единиц хлорида натрия?

14. При сгорании 25,00 г углеводорода образуется 68,58 г углекислого газа и 56,15 г воды. Вычислить относительное число атомов углерода и водорода в углеводороде.

15. Определить эмпирическую и истинную молярную массы глюкозы, если известно, что глюкоза содержит 40,00% (мас.) углерода, 6,71% водорода, 53,29% кислорода и экспериментально определенная молярная масса глюкозы приблизительно равна 175 г/моль.

16. Какой объем занимает 75 г газообразного водорода при давлении 1 атм и 298 К?

17. Сколько литров водорода (н.у.) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, в котором содержится 71,43% (мас.) металла? Найти эквивалент металла в оксиде.

18. Найти объем, приходящийся на 1 молекулу  $CO_2$ , если плотность кристаллического диоксида углерода (сухого льда) составляет 1,56 г/см<sup>3</sup>.

19. Согласно закону Дальтона, парциальное давление каждого компонента газовой смеси  $p_i$  определяется соотношением

$$p_i = N_i \cdot P,$$

где  $N_i$  – молярная доля компонента;  $P$  – общее давление. Вычислить парциальное давление каждого из компонентов смеси, содержащей 50% (мас.) гелия и 50% ксенона при давлении 0,8 атм (100°C).

20. Чему равна молекулярная масса газа, если 0,75 г этого газа занимают объем 4,62 л при давлении 0,976 атм и 20°C? Что это за газ?

## Тема 4

# ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 4.1. Теоретическая часть

Классическая термодинамика занимается исследованием изменения энергии и работы в макроскопических телах. Химическая термодинамика исследует превращение энергии при химических реакциях, способность химических систем выполнять полезную работу и положение химического равновесия.

Химическая термодинамика, наряду с химической кинетикой, является теоретической основой химии. Она позволяет решить вопрос о принципиальной возможности протекания различных процессов; может быть использована для вычисления количества энергии, необходимого для осуществления реакции; для оценки глубины протекания процесса до достижения системой состояния химического равновесия.

*Химическая термодинамика* – это раздел общей термодинамики, изучающий химические и физико-химические процессы, а также термодинамические свойства веществ в зависимости от их состава, агрегатного состояния, температуры и давления.

Вопрос о направленности химического процесса является основным в химии. Для решения этого вопроса в химической термодинамике применяют набор функций состояния, изменение которых в ходе процесса зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода. К таким функциям состояния относят внутреннюю энергию  $U$ , энтальпию  $H$ , энтропию  $S$ , энергию Гиббса  $G$ , энергию Гельмгольца  $F$ , а также их изменения в процессах ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  и др.).

В качестве переменных функций состояния выбираются прежде всего температура, давление, объем, число молей.

*Внутренняя энергия  $U$*  (единицы измерения – Дж, кДж) – запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения (поступатель-

ные, вращательные, колебательные движения) составляющих ее частиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия (силы притяжения внутри частиц и между ними). Внутренняя энергия системы меньше полной энергии системы на величину, равную сумме потенциальной и кинетической энергии системы как целого.

Внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния, абсолютное значение ее измерить нельзя, а можно определить лишь изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}.$$

Внутренняя энергия может изменяться на величину  $\Delta U$  в том случае, если система получает или отдает энергию. Передача энергии системе или от нее может происходить двумя способами – передачей теплоты  $Q$  и выполнением работы  $A$ . Передача энергии, которая вызывается разностью температур между системой и окружающей средой, называется передачей теплоты. Работа – это также форма передачи энергии. В химической системе работа связана с расширением системы (так выделяющийся углекислый газ в ходе реакции соляной кислоты с мрамором в закрытой колбе выдвигает поршень газовой пипетки с изменением объема  $\Delta V = V_2 - V_1$ ) и совершением полезной работы. Если разность давления газа и внешнего давления  $P$  мала, то произведенная работа расширения  $P\Delta V$  называется обратимой.

Необходимо указать на термодинамическое правило знаков: при поступлении теплоты в систему  $Q > 0$ ; при выделении теплоты из системы  $Q < 0$ ; произведенная системой работа над внешним окружением положительна ( $A > 0$ ); работа, совершенная внешними силами над системой, отрицательна ( $A < 0$ ). Следует обратить внимание на то, что в термохимии часто применяется другое правило знаков, например, положительной считается выделяющаяся из системы теплота ( $Q_{\text{термод}} = -Q_{\text{термохим}}$ ).

Вопрос об изменении энергии в химических реакциях относится к области приложения первого закона термодинамики к химическим процессам.

В соответствии с первым законом термодинамики полученная от окружения и прошедшая через стенки системы теплота расходуется на изменение внутренней энергии закрытой системы  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$ :

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

где  $A$  – это не только работа расширения  $P\Delta V$ , но и полезная работа.

Выражение для первого закона термодинамики можно переписать в виде

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

т.е. убыль внутренней энергии системы расходуется на выделение теплоты и совершение работы.

Внутренняя энергия изолированной системы ( $Q = 0$ ;  $A = 0$ ;  $\Delta U = 0$ ) есть величина постоянная.

Если система состоит из твердых и жидких реагентов и продуктов, то расширением системы можно пренебречь. Тогда  $\Delta V = 0$ ;  $P\Delta V = 0$  и  $|\Delta U| = |Q_V|$ , где  $Q_V$  – теплота, поглощаемая или выделяемая системой при постоянном объеме. Если теплота выделяется системой,  $Q_{V, \text{термохим}} > 0$ , то, вероятно, запас внутренней энергии реагентов ( $U_1$ ) был выше запаса внутренней энергии продуктов реакции ( $U_2$ ) и вследствие этого  $\Delta U < 0$ , т.е. уменьшение внутренней энергии произошло за счет выделения теплоты из системы. Равные по абсолютному значению величины  $Q_V$  и  $\Delta U$  отличаются знаками:

$$\Delta U = -Q_V.$$

Таким образом, если реакция протекает при постоянном объеме, то изменение внутренней энергии системы равно изохорному тепловому эффекту, но с обратным знаком.

Выделение или поглощение теплоты при химических реакциях вызывается изменением запаса внутренней энергии в самих молекулах (атомах), зависящего от перестройки электронных оболочек атомов.

Химические реакции чаще всего проводятся в открытых сосудах. В ходе таких реакций давление в системе остается постоянным и обычно совпадает с атмосферным. Если реакция сопровождается выделением газов и проходит при  $P = \text{const}$ , т.е. при изменяющемся объеме, то изобарный тепловой эффект

$$Q_p = Q_V - A.$$

После подстановки в указанное выражение значения  $Q_V = -\Delta U$  и перемены знаков получим, что

$$-Q_p = \Delta U + A.$$

Сумма  $\Delta U + A = \Delta U + P\Delta V$  называется изменением энтальпии и обозначается  $\Delta H$ :

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V.$$

Таким образом, изменение энтальпии в химической реакции равно сумме изменения внутренней энергии и работы расширения. С другой стороны, изменение энтальпии в реакции при постоянном давлении равно изобарному тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком:

$$\Delta H = -Q_p$$

Для реакций, в которых участвуют только твердые или жидкие вещества ( $P\Delta V \approx 0$ ), выполняется соотношение  $\Delta H = \Delta U$ .

*Энтальпия* (единицы измерения – Дж, кДж, кДж/моль) – функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии и произведению объема на давление ( $P = \text{const}$ ):

$$H = U + PV.$$

Изменение этой функции равно теплоте  $Q_p$  изобарного процесса:

$$|\Delta H| = |Q_p|.$$

*Энтропия* (единица измерения – Дж/К·моль) – функция состояния термодинамической системы, дифференциал которой при обратимом процессе в системе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенного системе, к термодинамической температуре ( $T$ ) системы:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Энтропия является мерой неупорядоченности или вероятности состояния системы

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  – вероятность состояния системы;  $k$  – постоянная Больцмана.



В соответствии со вторым законом термодинамики все термодинамические системы стремятся достигнуть состояния наибольшей разупорядоченности. В изолированных адиабатических системах при протекании необратимых процессов энтропия увеличивается и стремится к максимальному значению.

*Энергия Гиббса* (единицы измерения – Дж, кДж, Дж/моль, кДж/моль) является функцией состояния, если давление и термодинамическая температура являются независимыми параметрами ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ). Эта функция определяется выражением

$$G = H - TS,$$

а изменение энергии Гиббса процесса

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

*Энергия Гельмгольца* (единицы измерения – Дж, кДж, Дж/моль, кДж/моль) – функция состояния термодинамической системы, определяемая равенством

$$F = U - TS.$$

Изменение энергии Гельмгольца процесса ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ )

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

В химической термодинамике пользуются понятием стандартного состояния – такого состояния термодинамической системы, при котором значения некоторых термодинамических функций принимаются за начало отсчета для этих функций.

Абсолютные значения энтальпии, энергии Гиббса, внутренней энергии не могут быть определены экспериментально. Но при описании термодинамических процессов они могут быть заменены изменениями указанных функций состояния при условии, что существует некая единая точка отсчета. Например, синтез какого-либо сложного вещества из простых должен сопровождаться изменением функции состояния. Если энтальпию образования простого вещества принять равной нулю, то изменение энтальпии в ходе реакции синтеза становится характеристикой самого образующегося вещества, т.е. энтальпия образования вещества  $\Delta H_f$  ( $f$  от английского слова

*formation* – образование) – это изменение энтальпии при реакции образования сложного вещества из простых.

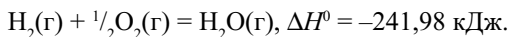
Стандартное состояние веществ в системе может относиться к любой температуре, в том числе и к абсолютному нулю. Однако чаще всего оно относится к 25°C, или 298 К, так как именно при этой температуре определены многие важнейшие характеристики процессов и проводятся калориметрические измерения. В качестве стандартных условий кроме температуры 298 К принимается еще и давление в 1 атм.

Стандартным состоянием жидкого или кристаллического вещества принято считать его наиболее распространенную форму при температуре 298 К и внешнем давлении 1 атм (101325 Па). Аналогичное определение имеет место и в отношении газов, но для них стандартное состояние соответствует парциальному давлению в 1 атм. Так, стандартным физическим состоянием водорода является газообразное состояние, а стандартным физическим состоянием воды является жидкое состояние.

Стандартные энергии Гиббса образования веществ  $\Delta G_{298}^0$ , как и стандартные энтальпии их образования  $\Delta H_{298}^0$  (изменения энергии Гиббса и энтальпии в реакции образования 1 моль соединения из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии) и стандартные энтропии веществ ( $S_{298}^0$ ) имеются в справочных таблицах (П.2). В этих таблицах в символах  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  нижний индекс обозначает температуру (298 К), а верхний индекс 0 указывает, что реагенты и продукты находятся в своих стандартных состояниях.

#### 4.1.1. Тепловые эффекты химических реакций

Многие химические реакции сопровождаются изменением энтальпии. Это означает, что суммарная энтальпия продуктов реакции отличается от суммарной энтальпии реагентов. Изменение энтальпии реакции указывается рядом с уравнением реакции:



Величину  $\Delta H$  реакции иногда называют *тепловым эффектом* реакции или *теплотой реакции*.

Тепловой эффект реакции, которая протекает при постоянных температуре и давлении, равен изменению энтальпии ( $\Delta H^0$ ) системы.

Условлено считать положительным ( $\Delta H^0 > 0$ ) тепловой эффект эндотермической реакции, идущей с поглощением теплоты из окружающей среды, и отрицательным ( $\Delta H^0 < 0$ ) – тепловой эффект экзотермической реакции, протекающей с выделением теплоты в окружающую среду.

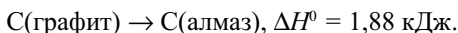
В настоящее время пользуются преимущественно понятием изменения энтальпии реакции (энтальпия реакции), а не понятиями теплового эффекта, теплоты реакции, экзо- или эндотермических реакций.

Поскольку нельзя определить абсолютное значение энтальпии  $H$  системы, то необходимо соглашение о стандартных энтальпиях образования ( $\Delta H_{298}^0$  или  $\Delta H_f^0$ ) соединений и простых веществ. *Стандартная энтальпия образования вещества* – это энтальпия реакции образования одного моля вещества из простых веществ в их стандартных условиях и состояниях (298 К, 1 атм, устойчивые модификации простых веществ).

Стандартные энтальпии образования простых веществ в устойчивой модификации приняты равными нулю. Стандартные энтальпии образования веществ определяются калориметрически и табулируются (П.2). Так, энтальпия образования газообразного  $\text{CO}_2$  является изменением энтальпии реакции образования одного моля оксида:



В качестве простого вещества  $\text{C(т)}$  в указанной реакции берется графит, а не алмаз, поскольку графит является наиболее устойчивой модификацией (обладает минимальной энергией) при 25°C и 1 атм. Превращение графита в алмаз требует затраты энергии:

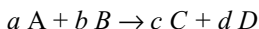


Основным законом термохимии является *закон Гесса*, согласно которому изменение энтальпии реакции, протекающей при  $P, T = \text{const}$ , не зависит от пути, по которому она протекает, а зависит от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, т.е. если реакция проходит в несколько последовательных стадий, то изменение энтальпии сложной реакции должно быть равно сумме изменений энтальпии каждой стадии. Энтальпии реакций так же аддитивны, как и аддитивны уравнения реакций, которым ука-

занные энтальпии соответствуют. Закон Гесса является прямым следствием первого закона термодинамики, так как учитывает, что энергия химических реакций не зависит от способа проведения реакции.

С помощью закона Гесса можно рассчитать не только энтальпию реакции, но и энтальпию фазового перехода, энергию связи.

При вычислении изменения энтальпии любой реакции, протекающей при стандартных условиях, сначала суммируют энтальпии образования всех продуктов реакции, умножив каждую стандартную (молярную) энтальпию образования на стехиометрический коэффициент, стоящий перед данным веществом в полном уравнении реакции. Из полученной суммы затем вычитают аналогично полученную сумму энтальпий образования всех исходных реагентов. В общем виде для реакции

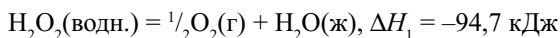


энтальпия реакции

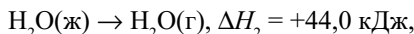
$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 (\text{исход.}),$$

где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ( $a, b, c, d$ ).

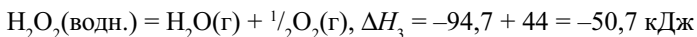
Закон Гесса (независимость энтальпии реакции от пути реакции) можно продемонстрировать с помощью энергетического цикла или энергетической (энтальпийной) диаграммы. Так, определено, что при разложении пероксида водорода в растворе с образованием жидкой воды и газообразного кислорода энтальпия системы уменьшается:



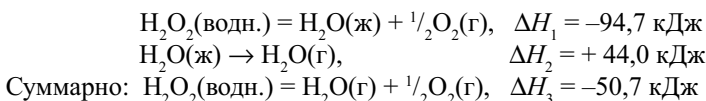
Если заставить пероксид водорода разлагаться на кислород и водяной пар, а не жидкую воду, то часть энергии, выделившейся при разложении пероксида, затратится на испарение воды, описываемое уравнением



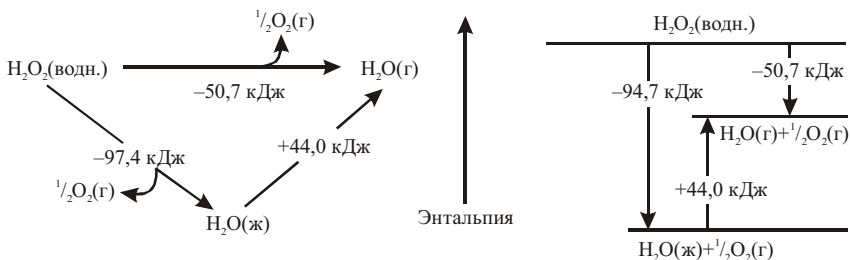
и поэтому для реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием газообразной воды изменение энтальпии  $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ :



Таким образом, изменение энтальпии ( $\Delta H_3$ ) в последней реакции можно определить без калориметрических измерений, достаточно просуммировать  $\Delta H$  для двух реакций:



Аддитивность энтальпий указанных реакций видна из энтальпийных цикла и диаграммы:



Процессы растворения веществ в соответствующем растворителе так же сопровождаются изменением энтальпии. Под энтальпией растворения  $\Delta H_{\text{раств}}$  понимают изменение энтальпии в процессе растворения 1 моль вещества при 1 атм в определенном количестве растворителя (в растворах в качестве стандартного состояния для растворителя выбирают состояние чистой жидкости). Значение  $\Delta H_{\text{раств}}$ , измеренное в стандартном состоянии системы при определенной температуре  $T$ , записывается с указанием количества вещества растворителя. Так, значение энтальпии растворения 1 моль  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{т})$  в 100 моль воды при  $18^\circ\text{C}$  записывается в виде  $\Delta H_{\text{раств}}(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{т}), 100 \text{ моль H}_2\text{O}, 291 \text{ K}) = 26,01 \text{ кДж/моль}$ .

В 5.1.2 рассмотрен вопрос энергетики процессов растворения и возможности во многих случаях предсказания температурной зависимости растворимости твердых веществ от знака их энтальпии растворения.

При образовании раствора изменение энтальпии

$$\Delta H = -mc_p \Delta T,$$

где  $m$  – масса раствора, равная массе растворителя и растворенного вещества;  $c_p$  – удельная теплоемкость водного раствора;  $\Delta t$  – изменение температуры воды при растворении в ней вещества.

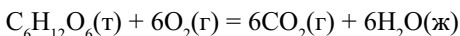
Если при растворении вещества массой  $m_1$  (г) изменение энтальпии составляет  $\Delta H$ , то при растворении количества вещества, равного его молярной массе  $M$  (г/моль), изменение энтальпии будет равно энтальпии растворения  $\Delta H_{\text{раств}}^0$ . Тогда имеем

$$\Delta H_{\text{раств}}^0 = -\frac{\Delta H \cdot M}{m_1} = -\frac{c_p \cdot \Delta t \cdot m \cdot M}{m_1}.$$

При растворении в воде безводной соли, способной образовывать гидраты, происходит гидратация соли и растворение гидрата. По энтальпии растворения безводной соли и энтальпии растворения кристаллогидрата можно определить энтальпию гидратации соли, т.е. изменение энтальпии при образовании моля кристаллогидрата вещества из безводной соли и воды.

Приведем примеры расчетов энтальпии некоторых процессов (горение, растворение, гидратация).

**Пример 1.** Вычислить стандартное изменение энтальпии  $\Delta H^0$  реакции горения глюкозы:



*Решение.* Изменение энтальпии данной реакции равно сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:

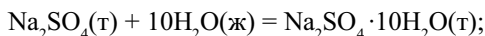
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак}}^0 &= [6\Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 6\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O})] - \\ &\quad - [\Delta H_f^0(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6\Delta H_f^0(\text{O}_2)] \end{aligned}$$

Используя значения стандартных энтальпий образования веществ (П.2), имеем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак}}^0 &= [6 \text{ моль } (-393,8 \text{ кДж/моль}) + 6 \text{ моль } (-286 \text{ кДж/моль})] - \\ &\quad - [1 \text{ моль } (-1260 \text{ кДж/моль}) + 6 \text{ моль } (0 \text{ кДж/моль})] = -2818,8 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

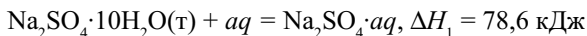
**Пример 2.** Определить энтальпию растворения безводного сульфата натрия, если энтальпия растворения декагидрата равна 78,6 кДж.

*Решение.* Растворение безводных солей можно рассматривать как процесс, протекающий в две стадии: процесс гидратации безводной соли, идущий обычно с уменьшением энтальпии, и процесс растворения гидрата. Вычислим энтальпию гидратации безводной соли, используя табличные данные (П.2):

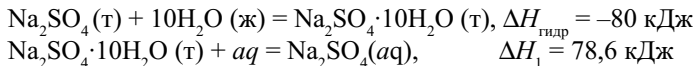


$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{гидр}} &= \Delta H_f^0(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) - 10 \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \\ &= -432,6 - [-138,6 + (-2860)] = -80 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Энтальпия реакции растворения гидрата  $\Delta H_1$  известна:



Энтальпия растворения безводной соли  $\Delta H_2$  будет равна



$$\text{т.е. } \Delta H_2 = \Delta H_{\text{гидр}} + \Delta H_1.$$

**Пример 3.** При растворении 5 г NaOH в 125 г воды температура раствора повысилась на 9,5°C. Определить энтальпию растворения едкого натра, приняв удельную теплоемкость раствора равной 4,0 Дж/град·г.

*Решение.* При образовании 130 г раствора (125 г воды и 5 г NaOH) изменение энтальпии составляет

$$\Delta H = -mc_p \Delta t = -130 \cdot 4,5 \text{ г} \cdot \text{Дж}/(\text{град} \cdot \text{г}) \cdot \text{град} = -4940 \text{ Дж}.$$

Энтальпия растворения гидроксида натрия ( $M = 40 \text{ г/моль}$ )

$$\Delta H_{\text{раств}} = \frac{\Delta H \cdot M}{m_{\text{щ}}} = \frac{(-4940) \cdot 40 \text{ Дж} \cdot \text{г/моль}}{5 \text{ г}} = -39520 \text{ Дж/моль}$$

или

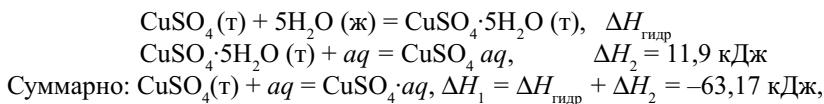
$$\Delta H_{\text{раств}} = -39,52 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 4.** При растворении 10 г безводного сульфата меди в 200 г воды температура раствора ( $c_p \approx 4 \text{ Дж/град}\cdot\text{г}$ ) повысилась на  $4,7^\circ\text{C}$ . Определить энтальпию гидратации  $\text{CuSO}_4$ , если известно, что энтальпия растворения кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  составляет  $11,9 \text{ кДж/моль}$ .

*Решение.* Из экспериментальных данных определяем энтальпию растворения безводного сульфата меди:

$$\Delta H_1 = -\frac{c_p \cdot \Delta t \cdot m \cdot M}{m_1} = -\frac{4 \cdot 4,7 \cdot (10 + 200) \cdot 160}{10 \cdot 1000} = -63,17 \text{ кДж/моль.}$$

Энтальпия растворения безводной соли  $\Delta H_1$  складывается из энтальпии гидратации  $\text{CuSO}_4$  ( $\Delta H_{\text{гидр}}$ ) и энтальпии растворения гидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_2$ ):

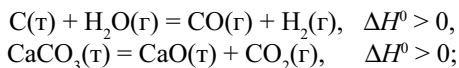


откуда энтальпия гидратации безводного сульфата меди

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -63,17 - 11,9 = -75,07 \text{ кДж/моль.}$$

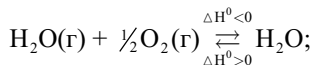
#### 4.1.2. Химическая термодинамика о направленности протекания химического процесса

В соответствии с принципом Берто и Томсена (середина XIX в.) самопроизвольно могут протекать только реакции, идущие с уменьшением энтальпии. Но известно, что при повышенных температурах могут протекать и реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии:





изменение энтальпий для прямой и обратной реакций обратимого процесса имеют разные знаки:



самопроизвольно протекает смешение газов (например, аргона и гелия) и без изменения энергии, т.е. в последнем случае энергия не является движущей силой смешения газов.

Опыт показывает, что для самопроизвольного процесса имеются две движущие силы: стремление к состоянию с наименьшей энергией (рассеяние сконцентрированной в системе энергии в окружающую среду,  $\Delta H < 0$ ) и стремление перейти в наиболее вероятное состояние с большим беспорядком ( $\Delta S > 0$ ). Каждая из этих противоположных тенденций, выражаемая величинами  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , зависит от природы веществ и условий протекания процесса. Для количественного сопоставления указанных тенденций величины  $\Delta H$  (размерность кДж/моль) и  $\Delta S$  (размерность Дж/К·моль) нужно выразить в одинаковых единицах. Это можно сделать, умножив  $\Delta S$  на  $T$ , тогда энтропийный фактор  $T\Delta S$  и энтальпийный фактор процесса  $\Delta H$  будут иметь одинаковую размерность (Дж/моль, кДж/моль). Суммарный эффект двух указанных противоположных тенденций в процессах, протекающих при  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ , отражает изменение энергии Гиббса в стандартных условиях:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

В замкнутых системах ( $T$ ,  $P$  постоянны) самопроизвольно могут протекать только те реакции, для которых изменение энергии Гиббса отрицательно, т.е.  $\Delta G^0 < 0$ .

Если в механике действует принцип стремления к минимуму потенциальной энергии и движущей силой процесса является убыль гравитационного потенциала, то движущей силой химического процесса является убыль энергии Гиббса, и это служит критерием самопроизвольного протекания процесса (реакция из стандартного состояния осуществляется в направлении, соответствующем записи ее уравнения, только при  $\Delta G^0 < 0$ ).

Для любой химической реакции при стандартных условиях изменение энергии Гиббса определяется уравнением

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_f^0 \text{ (продукты)} - \sum_i \nu_i \Delta G_f^0 \text{ (исходные реагенты)},$$

где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

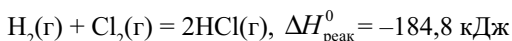
Во многих случаях значениями  $\Delta G_{298}^0$  реакции можно пользоваться для приближенной оценки направленности химического процесса в нестандартных условиях, принимая, что  $\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0$  (состояние стандартное, а  $T \neq 298 \text{ K}$ ).

Из выражения

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

видно, что при температурах, близких к 0 К ( $T\Delta S^0 \approx 0$ ), знак и величина  $\Delta G^0$  определяются изменением энтальпии  $\Delta H^0$  реакции, т.е. при низких температурах направление реакции определяется разницей в прочности химических связей продуктов и исходных веществ.

Тот факт, например, что реакция



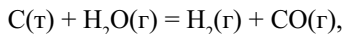
протекает с уменьшением энтальпии, указывает на то, что связи в HCl прочнее средних значений связей в молекулах соответствующих простых веществ.

Разрыв химических связей всегда требует затраты энергии, равной сумме энергий разрушаемых связей. Соединение атомов в молекулы сопровождается выделением энергии, равной сумме энергии образующихся связей. Разность между энергией, затраченной на разрушение связей в исходных веществах, и энергией, полученной при образовании связей в молекулах продуктов, и составляет энтальпию реакции  $\Delta H$ .

Поскольку при низких температурах знак и величина  $\Delta G^0$  реакции определяются энтальпийным членом, при низких температурах возможны экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ) с  $\Delta S > 0$  и  $\Delta S < 0$ , т.е. возможны реакции разложения и соединения.

Если с ростом температуры  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции изменяются незначительно и член  $T\Delta S$  становится все отрицательнее, то изменение энергии Гиббса процесса определяется энтропийным фактором. Это видно, например, из реакции синтеза водяного газа.

**Пример 1.** Оценить возможность протекания при 298 и 1000 К реакции образования водяного газа



полагая, что все газы находятся при давлении 1 атм.

*Решение.* С помощью табличных данных (П.2) для 298 К можно рассчитать

$$\Delta H_{\text{реак}}^0 = -110,6 - (-241,98) = 131,38 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реак}}^0 = (197,7 + 130,7) - (5,74 + 188,9) = 0,134 \text{ кДж/К};$$

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = 131,38 - 298 \cdot 0,134 = 131,38 - 39,9 = 91,48 \text{ кДж}.$$

Поскольку  $\Delta G_{\text{реак}}^0 > 0$ , то реакция синтеза водяного газа при 298 К самопроизвольно не идет.

Приняв изменение энтальпии и энтропии реакции постоянными в температурном интервале 298÷1000 К, можно рассчитать изменение энергии Гиббса реакции при 1000 К:

$$\Delta G_{1000}^0 = 131,38 - 1000 \cdot 0,134 = 131,38 - 134 = -2,62 \text{ кДж},$$

т.е. реакция взаимодействия графита с водяным паром при 1000 К становится самопроизвольной. Из реакции синтеза водяного газа видно, что если энтропия системы увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), то с ростом температуры вероятность реакции тоже увеличивается.

На ряде примеров (табл. 3) можно показать, что численное значение и знак  $\Delta G^0$  реакции определяются значением и знаком  $\Delta H^0$  и  $T\Delta S^0$  для рассматриваемой реакции.

В ходе самопроизвольного процесса энергия Гиббса уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение. Дальнейшее изменение энергии Гиббса при неизменных условиях невозможно, и система переходит в состояние химического равновесия; критерием установления равновесия является уравнение

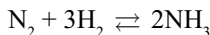
$$\Delta G = 0.$$

Т а б л и ц а 3

Реакция	$T, K$	$\Delta H^0_{\text{реак}},$ кДж	$\Delta S^0_{\text{реак}},$ кДж/К	$T\Delta S^0_{\text{реак}},$ кДж	$\Delta G^0_{\text{реак}},$ кДж	Примечание
$2H_2O_2(p) = 2H_2O(ж) + O_2(г)$	298	-189,2	+0,06	+17,94	-207,14	При любых $T\Delta G^0 < 0$ реакция протекает самопроизвольно слева направо
$N_2(г) + 2O_2(г) = 2NO_2(г)$	298	+67,72	-0,129	-38,44	+87,36	$\Delta G^0 > 0$ , поэтому реакция термодинамически запрещена
$3H_2(г) + N_2(г) = 2NH_3(г)$	298	-92,38	-0,207	-61,69	-30,69	$\Delta G^0 < 0$ при $ \Delta H^0  >  T\Delta S^0 $ , что возможно при низких $T$
	498	-92,38	-0,207	+103,09	+10,71	
$N_2O_4(г) = 2NO_2(г)$	298	+58,05	+0,178	+53,08	+4,97	$\Delta G^0 < 0$ при $ \Delta H^0  <  T\Delta S^0 $ , что возможно с ростом температуры ( $\Delta H^0 = \text{const}$ )
	398	+58,05	+0,178	+70,84	-12,79	

### 4.1.3. Химическое равновесие

Многие химические реакции до конца не протекают. Через некоторое время прекращается изменение концентрации реагентов, реакционная система является смесью исходных реагентов и продуктов реакции и находится в состоянии динамического равновесия, представляющего собой совокупность противоположно направленных процессов, протекающих с одинаковой скоростью:



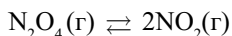
В указанной равновесной системе относительные концентрации  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  одинаковы, независимо от того, являлась ли исходная система смесью реагентов с молярным соотношением  $N_2:H_2 = 1:3$  или чистым продуктом  $NH_3$ , т.е. к состоянию истинного равновесия можно подойти с двух сторон.

Истинное равновесие необходимо отличать от метастабильного (неустойчивого равновесия). Так, если в реакционный сосуд поместить при комнатной температуре смесь  $H_2$ ,  $N_2$  и  $NH_3$  и не внести в нее катализатор, то,

установив, что концентрации компонентов не изменяются во времени, можно сделать неверный вывод об установлении равновесия в системе. Истинное состояние рассматриваемого равновесия устанавливается лишь при ускорении реакции, что достигается повышением температуры или введением катализатора.

При изменении относительных количеств исходных веществ и продуктов реакции в исходной смеси газов и последующем нахождении равновесных концентраций компонентов можно установить закон, которому подчиняется состояние равновесия.

Рассмотрим равновесие, устанавливающееся в газовой фазе между тетраоксидом диазота и диоксидом азота:



Это равновесие можно изучить экспериментально, причем о концентрации  $\text{NO}_2$  в равновесной смеси можно судить, измеряя интенсивность ее коричневой окраски ( $\text{N}_2\text{O}_4$  бесцветен).

В три закрытых стеклянных сосуда помещают  $\text{NO}_2$ , создавая различные концентрации газа. В четвертый сосуд помещают  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Сосуды выдерживаются при  $100^\circ\text{C}$  до состояния равновесия (прекращение изменения окраски). Затем в смеси газов в каждом сосуде определяются равновесные концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Номер сосуда	Исходная концентрация $\text{NO}_2$ , моль/л	Исходная концентрация $\text{N}_2\text{O}_4$ , моль/л	Равновесная концентрация $\text{NO}_2$ , моль/л	Равновесная концентрация $\text{N}_2\text{O}_4$ , моль/л	$K_C$
1	0,02	0,00	0,0172	0,00140	0,211
2	0,03	0,00	0,0243	0,00280	0,211
3	0,04	0,00	0,0310	0,00452	0,213
4	0,00	0,02	0,0310	0,00452	0,213

$$\bar{K}_C = 0,212 \pm 0,001$$

Если определенные в каждом опыте равновесные концентрации  $\text{NO}_2$  возвести в квадрат и разделить на соответствующие равновесные концентрации  $\text{N}_2\text{O}_4$ , то получатся постоянные (в пределах ошибки опыта) величины

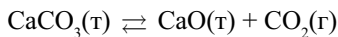
(проверьте это), несмотря на изменение исходных концентраций  $\text{NO}_2$  и несмотря на то, исходить ли из  $\text{NO}_2$  или из  $\text{N}_2\text{O}_4$ . В сосудах третьем и четвертом найден одинаковым состав равновесной смеси, хотя исходили из 0,04 моль/л  $\text{NO}_2$  в третьем сосуде и из 0,02 моль/л  $\text{N}_2\text{O}_4$  – в четвертом. Итак, изученное равновесие подчиняется основному закону химии – закону действующих масс (ЗДМ), который для рассматриваемой реакции математически может быть записан в виде

$$K_{\text{C}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \text{const}$$

и сформулирован в следующей форме: при постоянной температуре константа равновесия  $K_{\text{C}}(K_{\text{P}})$  представляет собой постоянную величину, показывающую то соотношение между концентрациями (парциальными давлениями) конечных продуктов и исходных веществ, которое установилось при равновесии.

При использовании молярных концентраций компонентов константу равновесия обозначают символом  $K_{\text{C}}$ , а при использовании парциальных давлений газообразных веществ –  $K$  (иногда нижние индексы опускаются). Если при вычислении констант равновесия концентрации, парциальные давления компонентов подставить вместе с их размерностями (моль/л, атм), то константы равновесия будут размерными величинами. Но чаще всего значения констант равновесия записывают как безразмерные величины.

Любое чистое твердое или жидкое вещество, находящееся в равновесной системе, оказывает одинаковое влияние на равновесие, независимо от количества этого вещества. Поэтому «концентрации» твердых и жидких веществ условно можно принять равными единице и исключить их из выражения для константы равновесия. Тогда для равновесия



$$K_{\text{P}} = P_{\text{CO}_2}.$$

При равновесии изменение энергии Гиббса реакции

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

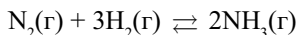
а между изменением энергии Гиббса и константой равновесия существует соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

где  $R$  – газовая постоянная, имеющая значение 8,314 Дж/К·моль.

Указанное соотношение между изменением энергии Гиббса и константой равновесия позволяет вычислять константы равновесий из термодинамических данных. Зная константу равновесия, можно вычислить изменение энергии Гиббса реакции.

**Пример 1.** Вычислить константу равновесия для реакции



из стандартных энергий образования Гиббса веществ (П.2).

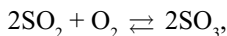
*Решение.* Стандартное изменение энергии Гиббса для указанной реакции составляет

$$\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot (-16,7) = -33,4 \text{ кДж.}$$

Константа равновесия для  $T = 298 \text{ К}$  находится из соотношения

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT} = - \frac{(-33,4)}{8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298} = 13,487, K = 7,2 \cdot 10^5.$$

**Пример 2.** Константа равновесия  $K_p$  реакции, протекающей в газовой смеси



при 1000 К равна 3,47. Определить изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G_T^0$ .

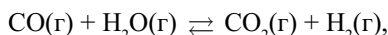
*Решение.* Изменение энергии Гиббса реакции при указанной температуре находим из соотношения

$$\Delta G_{1000}^0 = -RT \ln K_{1000} = -(8,31 \cdot 1000 \ln 3,47)/1000 = -10,3 \text{ кДж.}$$

Чем более отрицательно значение  $\Delta G^0$  ( $\Delta G < 0$ ), тем больше константа равновесия, тем в большей степени реакция протекает в сторону образования конечных продуктов.

При известных начальных концентрациях исходных веществ и константе равновесия можно вычислить равновесные концентрации всех компонентов системы.

**Пример 3.** Вычислить равновесные концентрации компонентов в обратимой химической реакции



если в исходной смеси концентрации CO и H<sub>2</sub>O составляли 2 и 3 моль/л соответственно. Константа равновесия  $K = 1$  (при 850°C).

*Решение.* Представим молярный состав системы во времени.

Компоненты	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Исходные концентрации, моль/л	2	3	—	—
Прореагировало, моль/л	$x$	$x$	—	—
Образовалось, моль/л	—	—	$x$	$x$
Равновесные концентрации, моль/л	$2-x$	$3-x$	$x$	$x$

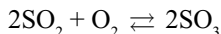
Запишем выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{CO}_2] [\text{H}_2]}{[\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(2-x)(3-x)} = 1,$$

откуда  $x = 1,2$  моль/л. Поскольку прореагировало по 1,2 моль/л CO и H<sub>2</sub>O, то их концентрации к моменту равновесия (равновесные концентрации) составят:  $[\text{CO}] = 2 - 1,2 = 0,8$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 3 - 1,2 = 1,8$  моль/л, а равновесные концентрации водорода и диоксида углерода будут равны по 1,2 моль/л.

При известных равновесных концентрациях веществ и константе равновесия можно вычислить исходные концентрации компонентов.

**Пример 4.** При некоторой температуре равновесные концентрации в системе





составляли:  $[\text{SO}_2] = 0,04$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,06$  моль/л;  $[\text{SO}_3] = 0,02$  моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ .

*Решение.* Находим константу равновесия

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0,02)^2}{(0,04)^2 (0,06)} = 4,1.$$

Для определения исходных концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  необходимо учесть, что по стехиометрическому уравнению реакции на образование 2 моль/л  $\text{SO}_3$  расходуется 2 моль/л  $\text{SO}_2$  и 1 моль/л  $\text{O}_2$ . В соответствии с этим представим ниже молярный состав системы во времени.

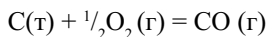
Компоненты	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
Исходные концентрации, моль/л	$x$	$y$	—
Прореагировало, моль/л	0,02	0,01	—
Образовалось, моль/л	—	—	0,02
Равновесные концентрации, моль/л	0,04	0,06	0,02

Исходные количества (в л) сернистого ангидрида и кислорода будут равны сумме их прореагировавших и оставшихся к моменту равновесия количеств (в л), т.е.

$$x = 0,02 + 0,04 = 0,06 \text{ моль/л}, y = 0,01 + 0,06 = 0,07 \text{ моль/л}.$$

Значение  $\Delta G^0$  реакции предсказывает лишь положение равновесия реакции при  $25^\circ\text{C}$  и говорит о том, что процесс возможен, но это не значит, что он в действительности будет протекать.

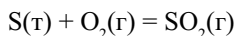
Так, для приведенных ниже реакций



$$\Delta H^0 = -110,6 \text{ кДж/моль};$$

$$T\Delta S^0 = +26,66 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0 = -137 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H^0 = -297,2 \text{ кДж/моль};$$

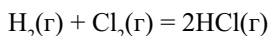
$$T\Delta S^0 = +3,37 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0 = -300,57 \text{ кДж/моль};$$

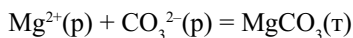
(C(т) – графит, S(т) – ромбическая сера),  $\Delta G^0 < 0$ , но ни одна из них не идет в заметной степени при 25°C при смешении реагентов. Чтобы эти реакции прошли слева направо в значительной степени, необходимо затратить энергию активации и (или) применить катализатор, т.е. для протекания реакции необходимо не только, чтобы  $\Delta G^0 < 0$ , но и чтобы заметной была скорость реакции.

#### 4.1.4. Скорость химических реакций

Химические реакции могут проходить с разными скоростями. Например, взаимодействие водорода с хлором при освещении



протекает за доли секунды со взрывом. Мгновенно происходит выпадение осадка карбоната магния



Очень быстрые реакции завершаются за милли-, микро- или даже наносекунды ( $10^{-9}\text{с}$ ).

Примером медленного химического превращения является процесс ржавления железа.

Под скоростью реакции  $v$  понимают обычно изменение количества вещества (убыль одного из исходных реагентов или образование одного из продуктов) за единицу времени в единице реакционного пространства. Такое изменение в системе эквивалентно количеству актов химической реакции за единицу времени.

Средняя скорость гомогенной химической реакции  $\bar{v}$  измеряется изменением концентрации  $C$  реагирующего вещества в единицу времени  $t$ :

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

(положительный знак в правой части уравнения указывает, что наблюдаемая, текущая во времени концентрация определенного вещества возрастает)

ет, а отрицательный знак указывает на уменьшение наблюдаемой концентрации во времени и делает при этом значение скорости положительной величиной).

По мере протекания реакции ее средняя скорость постепенно уменьшается. В некоторый момент реакция прекращается.

Для наглядности уменьшение скорости реакции, например реакции  $A \rightarrow C$ , удобно представлять графической зависимостью концентрации вещества  $A$  от времени (рис. 25). Из рисунка, на котором точки соответствуют экспериментальным данным, видно, что за первый промежуток времени, равный 100 с, концентрация вещества  $A$  уменьшилась с 0,1 до 0,082 моль/л.

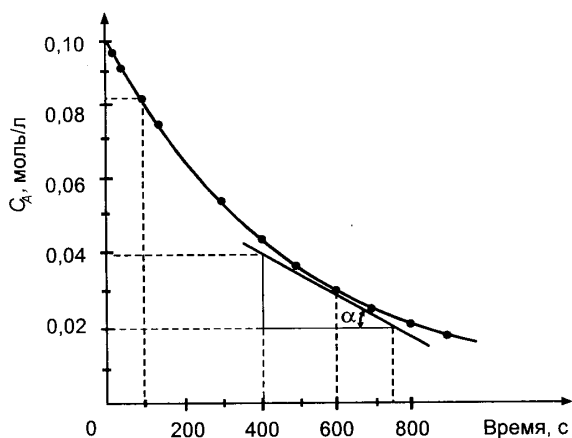


Рис. 25. Определение мгновенной скорости по зависимости  $C - t$

Следовательно, средняя скорость реакции за этот промежуток времени (100 с) составляет

$$\bar{v} = -\frac{(0,082 - 0,100) \text{ моль/л}}{(100 - 0) \text{ с}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Аналогичным образом можно вычислить средние скорости за другие промежутки времени.

Мгновенная скорость реакции, т.е. ее скорость в конкретный момент времени, определяется наклоном касательной к кривой скорости в интере-

сующий момент времени. На рис. 25 проведена касательная для  $t = 600$  с. Тангенс угла наклона этой касательной ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) дает значение мгновенной скорости в указанный момент времени. Для  $t = 600$  с имеем

*мгновенная скорость*

$$v_t = \operatorname{tg} \alpha = - \frac{(0,017 - 0,042) \text{ моль/л}}{(800 - 400) \text{ с}} = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Истинная скорость реакции  $v_t$  в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации  $C$  по времени  $t$  (отношением бесконечно малого количества вещества к бесконечно малому промежутку времени):

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

Для простоты истинную мгновенную скорость называют скоростью реакции.

Наблюдать за протеканием реакции можно разными методами. Химический метод «отбора проб» состоит в том, что после смешения реагентов через определенные интервалы времени отбираются пробы для анализа из раствора или газовой смеси. Реакцию в пробе сразу же останавливают (например, резким охлаждением) и проводят анализ на содержание одного или нескольких компонентов.

За изменением концентрации реагентов во времени можно следить по изменению некоторого физического свойства реакционной смеси (электропроводность, оптическая плотность, давление, угол поворота плоскополяризованного света, вязкость и др.).

Указанные экспериментальные методы изучения скорости химических реакций относятся к реакциям, скорость которых измеряется с помощью обычного лабораторного оборудования. В таких реакциях заметные количества продуктов, например, образуются за время от нескольких секунд до нескольких минут.

Основным законом кинетики является *закон действующих масс* Гильберга и Вааге, согласно которому скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям реагирующих ве-

ществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие частиц.

Закон действующих масс в кинетике определяет количественные закономерности скоростей элементарных реакций.

Элементарная химическая реакция – простейший акт изменения химического состояния системы. Никаких промежуточных продуктов в самой элементарной стадии нет. Элементарная стадия характеризует взаимодействие, в котором участвует только целое число частиц. Стехиометрические коэффициенты уравнений элементарных стадий имеют строго определенное значение и не могут быть изменены умножением на постоянный множитель, что возможно в термохимических уравнениях.

Если элементарная стадия обратима, то она характеризует протекание двух элементарных реакций в прямом и обратном направлениях.

Чаще всего трудно отличить элементарную стадию от этапа, состоящего из нескольких стадий.

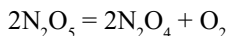
Закон действующих масс для кинетики и равновесия носит одинаковое название, но кроме отличия неравновесных и равновесных концентраций законы имеют и разный смысл.

Кинетический закон действующих масс должен однозначно выражать скорость элементарной реакции при совершенно определенной ее стехиометрии, соответствующей механизму элементарного акта взаимодействия. При этом показатели степеней концентраций в выражении закона скорости могут быть только целочисленными.

Закон действующих масс для равновесия не касается механизма взаимодействия реагирующих частиц. Поэтому термодинамический ЗДМ применим к равновесию любых реакций как элементарных, так и более сложных.

Число частиц, участвующих одновременно в элементарном химическом акте, определяет *молекулярность* реакции. Вероятность одновременного соударения большого числа частиц очень мала, поэтому известны моно-, би-, тримолекулярные (редко) реакции и неизвестны четырехмолекулярные реакции. Классической реакцией первого порядка является реакция радиоактивного распада веществ.

Кинетическое уравнение для мономолекулярной реакции распада оксида азота(V)



имеет вид

$$v = - \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5};$$

для бимолекулярной реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$

$$v = - \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = kC_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2};$$

для тримолекулярной реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$

$$v = \frac{dC_{\text{NOCl}}}{dt} = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{Cl}_2}.$$

Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, называемых порядком реакции по данному веществу и определяемых опытным путем. Так, в общем случае для реакции

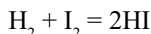


найденная экспериментально зависимость скорости реакции от концентрации веществ А и В записывается в виде кинетического уравнения

$$v = kC_{\text{A}}^{n_1} C_{\text{B}}^{n_2},$$

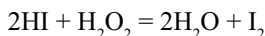
где  $C_{\text{A}}, C_{\text{B}}$  – текущие концентрации веществ А, В;  $n_1, n_2$  – экспериментально определяемые порядки реакций по веществам А и В, совпадающие со значением стехиометрических коэффициентов  $a$  и  $b$  рассматриваемой реакции в случае, если эта реакция является элементарной.

Общий порядок элементарной реакции равен сумме порядков по отдельным реагирующим веществам и равен ее молекулярности. Так, реакция

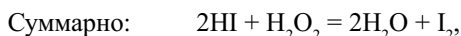
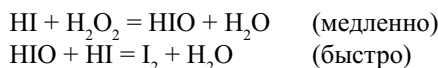


считается реакцией второго порядка (первого порядка по водороду и первого – по йоду) и бимолекулярной. Хотя имеются данные, что эта реакция является не элементарной, а сложной.

Скорость реакции, состоящей из последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии, и порядок суммарной реакции обычно равен порядку лимитирующей стадии. Так, реакция



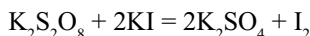
протекает в две стадии:



поэтому скорость суммарной реакции подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$v = \frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = kC_{\text{HI}}C_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

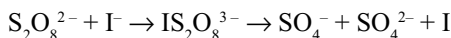
Для реакции



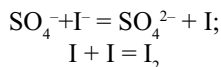
экспериментально найденное выражение для скорости записывается так:

$$v = \frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = kC_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}C_{\text{KI}},$$

т.е. концентрация йода увеличивается со скоростью, пропорциональной первой степени концентрации KI (стехиометрический коэффициент 2 перед KI в уравнении реакции в выражение закона скорости не входит). Предполагают, что самой медленной стадией указанной сложной реакции является реакция второго порядка, где реагируют соответствующие анионы с образованием промежуточного сложного иона:



Вероятно, в медленно образующемся ионе  $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$  протекает реакция внутримолекулярного окисления-восстановления, а возникшие в результате этого процесса частицы далее вступают в быстрые реакции:



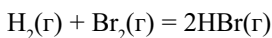
Из экспериментальных данных, содержащихся в табл. 5, можно убедиться, что реакция взаимодействия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{KI}$  имеет первый порядок по каждому из реагентов.

Таблица 5

**Результаты измерения скорости реакции взаимодействия персульфата калия с иодидом калия**

№ опыта	$C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$ , моль/л	$C_{\text{KI}}$ , моль/л	$v$ , отн. ед.
1	0,032	0,032	4
2	0,016	0,032	2
3	0,008	0,032	1
4	0,032	0,016	2
5	0,032	0,008	1

Порядок реакции может быть дробным. Так, для реакции взаимодействия брома с водородом в отсутствие света



начальная скорость образования  $\text{HBr}$  подчиняется следующему уравнению:

$$v = \frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{0,5}.$$

Константу скорости  $k$ , входящую в кинетическое уравнение, можно считать постоянной величиной, если сохраняются неизменными экспериментальные условия, в которых проводится реакция.

Численное значение константы скорости можно получить прямо из уравнения скорости реакции. Если скорость для данного ряда концентраций известна, то  $k$  является единственным неизвестным в уравнении скорости.



Уравнение скорости, например, реакции первого порядка



$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

является дифференциальным уравнением, его можно проинтегрировать и получить выражение, непосредственно связывающее концентрацию и время. Для этого проделывают следующие операции:

1. Пишут уравнение соответствующей реакции.
2. По экспериментальным данным составляют уравнение скорости реакции ( $v = kC_A$  или  $v = kC_A^2$  и др.).
3. Представляют уравнение скорости в дифференциальной форме.
4. Интегрируют уравнение в определенных пределах.
5. Решают, как представить результаты, чтобы получить линейные графические зависимости для определения константы скорости.

**Пример 1.** Найти в общем виде выражение для определения константы скорости реакции разложения оксида азота(V).

*Решение.* 1. Уравнение распада  $N_2O_5$  имеет вид



2. Анализ экспериментальных данных позволяет записать уравнение скорости в следующем виде:

$$\text{скорость разложения оксида азота(V)} \quad v = kC_{N_2O_5}.$$

3. Преобразовав уравнение скорости в дифференциальное, получим

$$v = -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5},$$

где  $C_{N_2O_5}$  – концентрация  $N_2O_5$  в момент времени  $t$ .

4. Пусть при  $t = 0$   $C_{\text{N}_2\text{O}_5} = a$ . Тогда, интегрируя дифференциальное уравнение, имеем

$$\int_a^{C_{\text{N}_2\text{O}_5}} \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{C_{\text{N}_2\text{O}_5}} = -k \int_0^t dt,$$

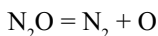
$$-(\ln C_{\text{N}_2\text{O}_5} - \ln a) = k(t - 0),$$

$$\ln a - \ln C_{\text{N}_2\text{O}_5} = kt.$$

5. Далее следует начертить график зависимости логарифма концентрации оксида азота(V) от времени ( $\ln C_{\text{N}_2\text{O}_5} - t$ ). Если уравнение скорости постулировано правильно, то на графике получается прямая линия, тангенс угла наклона которой равен  $-k$ , т.е. таким образом будет найдено значение константы скорости реакции распада оксида азота(V) или любой реакции первого порядка.

Если известна константа скорости реакции первого порядка и начальная концентрация реагирующего вещества, то можно определить период полураспада  $t_{1/2}$  – время, в течение которого распадается половина взятого количества вещества.

**Пример 1.** При высокой температуре каталитическое разложение оксида азота(I)



протекает по уравнению первого порядка. Вычислить начальную скорость реакции и период полураспада, если исходная концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  составляет 1,5 моль/л, а константа скорости реакции равна  $4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

*Решение.* Кинетическое уравнение указанной реакции первого порядка имеет вид

$$v = - \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}}.$$

Начальная скорость реакции составит

$$v_0 = kC_{\text{N}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 1,5 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Интегрируя дифференциальное уравнение скорости реакции первого порядка и переходя к десятичным логарифмам, получаем уравнение

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a - x},$$

где  $a$  – начальная концентрация вещества;  $x$  – количество вещества, вступившего в реакцию к моменту времени  $t$ . За время, равное периоду полураспада  $t_{1/2}$ , в реакцию вступает половина исходного количества вещества, поэтому для указанной реакции

$$k = \frac{2,303}{t_{1/2}} \lg \frac{1,5}{1,5 - 0,75} = 4 \cdot 10^{-4},$$

откуда  $t_{1/2} = 28 \text{ мин } 53 \text{ с}$ .

Если к моменту времени  $t = t_{1/2}$  прореагировала половина исходного количества вещества ( $C = C_0 / 2$ ), то уравнение скорости реакции первого порядка будет иметь вид

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt = \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = kt_{1/2},$$

откуда

$$kt_{1/2} = \ln 2 = 0,69;$$

$$t_{1/2} = \frac{0,69}{k}.$$

Последняя формула применяется для характеристики процессов радиоактивного распада, являющихся реакциями первого порядка. Период полураспада  $t_{1/2}$  неустойчивого изотопа – это время, за которое его радиоактивность уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Периоды полураспада радиоактивных веществ не зависят от массы радиоактивного вещества, от присутствия катализатора или изменения температуры; они могут составлять от миллионных долей секунды до миллионов лет.

В случае реакции второго порядка



скорость

$$v = - \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2,$$

и при  $t=0$   $C_A = a$ , в момент времени  $t$   $C_A = x$ . Интегральная форма указанного кинетического уравнения скорости второго порядка имеет вид

$$kt = \frac{a - x}{ax},$$

и графическая зависимость в координатах  $(a-x)/ax-t$  дает прямую линию с тангенсом угла наклона, равным  $k$ .

Для различных реакций скорость может описываться различными кинетическими кривыми (рис. 26), выражающими изменение состава реакционной смеси (по какому-либо одному из ее компонентов) во времени.

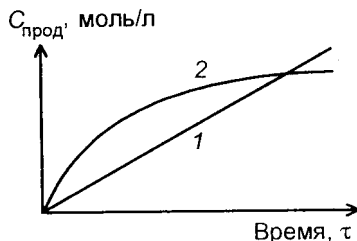


Рис. 26. Изменение количества образующегося продукта во времени при разных кинетических законах

Как видно из рис. 26, в случае 1 при линейной зависимости  $C-t$  изменение количества продукта за единицу времени не зависит от состава реакционной смеси и пропорционально изменению времени. В случае 2 в разные моменты времени, т.е. при разных составах реакционной смеси, изменение количества продукта оказывается различным.

Таким образом, скорость является функцией состава реакционной смеси (за исключением реакций нулевого порядка) и данная ее величина характеризует значение, соответствующее некоторому определенному составу смеси, т.е. определенной степени превращения или степени полноты реакции. Значение скорости имеет смысл лишь тогда, когда оно отнесено к определенному составу смеси или к заданному моменту времени.

Замечено, что при повышении температуры скорость реакции возрастает. В соответствии с правилом Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции и константа скорости возрастают в 2–4 раза:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma,$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Зависимость константы скорости от температуры описывается эмпирическим уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a / RT},$$

где  $A$  – постоянная величина для данной реакции;  $e$  – основание натуральных логарифмов;  $R$  – газовая постоянная;  $E_a$  – энергия активации.

Под энергией активации понимают то избыточное количество энергии по сравнению со средним ее значением, которое должна иметь молекула в момент столкновения, чтобы участвовать в химическом взаимодействии.

Строго говоря, понятия энергии активации  $E_a$  и константы скорости относятся к элементарным реакциям. При переходе к многостадийным реакциям, описываемым более сложными кинетическими уравнениями (например, в случае, если константа скорости представляет собой алгебраическую сумму констант скоростей стадий  $k' = k_1 + k_2$ ), наблюдается лишь формальное подчинение температурной зависимости сложных констант скорости уравнению Аррениуса. В таком случае говорят о наблюдаемых или кажущихся (эффективных) константе скорости  $k$  и энергии активации  $E_a$ .

Поскольку закон действующих масс для скорости относится к элементарным реакциям, то и величины  $k$  и  $E_a$ , относящиеся к элементарной реакции, называются истинными и характеризуют скорость элементарной реакции при фиксированном составе реакционной смеси и заданной температуре.

Наиболее удобной является логарифмическая форма уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

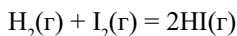
или

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}.$$

Соответствие экспериментальных данных уравнению Аррениуса можно проверить, начертив графическую зависимость  $\lg k - \frac{1}{T}$ . В результате построения должна получиться прямая с уклоном  $-E_a / 2,3 R$ , откуда находится величина  $E_a$ . Отрезок, отсекаемый прямой  $\lg k - \frac{1}{T}$  на ординате, представляет величину  $\lg A$ .

Величина энергии активации  $E_a$  различных реакций колеблется от 40 до 200 кДж/моль.

Если уравнение Аррениуса хорошо описывает данную реакцию, то значения  $E_a$  и  $A$  постоянны, переменными являются  $T$  и  $k$ . С увеличением температуры член  $E_a/RT$  уменьшается, а  $\lg k$  и  $k$  возрастают, следовательно, скорость реакции с ростом температуры возрастает. Так, для реакции



скорость образования иодоводорода

$$v = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2},$$

и константа скорости изменяется с температурой:

$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$3,53 \cdot 10^{-4}$
Температура, К	556	575

Поскольку скорость реакции пропорциональна величине  $k$ , то

$$\frac{v_{575\text{ K}}}{v_{556\text{ K}}} = \frac{k_{575} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}{k_{556} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}} = \frac{k_{575}}{k_{556}} = \frac{3,53 \cdot 10^{-4}}{1,19 \cdot 10^{-4}} = 2,97,$$

т.е. при повышении температуры на 19 градусов скорость реакции возрастает почти втрое при прочих неизменных условиях.

Рассмотрим примеры, связанные с расчетом энергии активации реакции, времени ее протекания при определенных температуре и энергии активации.

**Пример 2.** Константа скорости некоторой реакции при 20°C равна  $2 \cdot 10^{-2}$ , а при 40°C –  $3,6 \cdot 10^{-1}$ . Вычислить энергию активации процесса.

*Решение.* Уравнение Аррениуса

$$\lg k = \lg A - E_a / 2,3 RT$$

для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  (и соответственно для двух констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$ ) будет иметь вид

$$\begin{aligned} \lg k_1 &= \lg A - E_a / 19,15 RT_1; \\ \lg k_2 &= \lg A - E_a / 19,15 RT_2, \end{aligned}$$

где  $19,15 = 2,3R = 2,3 \cdot 8,314$ .

После вычитания первого уравнения из уравнения второго имеем

$$\lg k_2 - \lg k_1 = \lg \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{19,15} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{19,15} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

откуда

$$E_a = 19,15 \lg \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \text{ Дж/моль.}$$

Пользуясь последней, удобной для вычислений, формулой, рассчитаем энергию активации реакции:

$$E_a = 19,15 \lg \frac{3,6 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{293 \cdot 313}{(313 - 293)} =$$

$$= 110290 \text{ Дж/моль} = 110,3 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 3.** Реакция при 20°C протекает за 60 с. Сколько времени потребуется для завершения реакции при 40°C, если энергия активации реакции равна 33,4 кДж/моль?

*Решение.* Имея в виду, что константа скорости  $k$  обратно пропорциональна времени протекания реакции  $t$ , для расчета используем выведенную в примере 2 формулу и известные величины:

$$\lg k_2 - \lg \frac{1}{60} = \frac{33400 \cdot (313 - 293)}{19,15 \cdot 293 \cdot 313} = 0,3804,$$

откуда  $k_2 = 0,04$ , а время прохождения реакции

$$t_2 = \frac{1}{k_2} = 25 \text{ с}.$$

**Пример 4.** Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 37 до 47°C, если энергия активации равна 74,5 кДж/моль?

*Решение.* С ростом температуры возрастание скорости реакции характеризуется отношением констант скоростей при температурах  $T_2$  и  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ). Используя известную уже формулу и данные задачи, имеем

$$\lg \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{19,15} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} = \frac{74500 \cdot 10}{19,15 \cdot 310 \cdot 320} = 0,392,$$

откуда  $k_2/k_1 = 2,47$ , т.е. при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастет приблизительно в 2,5 раза.

Основными теориями химической кинетики являются теория столкновений и теория переходного состояния (активированного комплекса). Согласно теории столкновений, развитой в рамках кинетической теории газов, протекание реакции обусловлено столкновением взаимодействующих частиц. Каждое столкновение приводит к реакции только тогда, когда энергия сталкиваю-



щихся частиц выше некоторой минимальной энергии, и частицы благоприятным образом ориентированы одна по отношению к другой.

Чтобы химическая реакция произошла, например, между двумя газами, необходимо:

- 1) достаточно близкое расположение молекул друг к другу для изменения связей между атомами в молекулах;
- 2) достаточное количество энергии у молекул для разрыва прежних межатомных связей.

Теория столкновений создавалась для объяснения зависимости скорости реакции от концентрации реагентов и температуры. Увеличение скорости реакции с увеличением концентрации одного или нескольких реагентов в рамках этой теории объясняется тем, что при возрастании концентрации должна увеличиваться частота столкновений частиц, что должно привести к увеличению вероятности тех столкновений, которые обладают достаточной энергией для осуществления химической реакции.

Теория столкновений утверждает, что скорость реакции равна частоте столкновений, умноженной на долю столкновений, приводящих к реакции, т.е. равна частоте столкновений, умноженной на  $e^{-E_a/RT}$ . Полученное уравнение идентично эмпирическому уравнению Аррениуса.

В кинетической теории газов используют равновесное распределение молекул по кинетической энергии, называемое распределением Максвелла–Больцмана. На рис. 27 приведены кривые распределения, соответствующие разным температурам ( $T_2 > T_1$ ); вертикальной чертой указана минимальная энергия, необходимая для осуществления реакции.

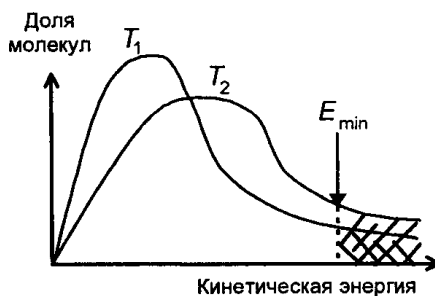


Рис. 27. Распределение молекул газа по кинетической энергии при двух температурах ( $T_2 > T_1$ );  $E_{\min}$  — энергия, необходимая для протекания реакции

Заштрихованная площадь на рисунке соответствует вероятности того, что энергия сталкивающихся молекул превосходит минимальную энергию. Сравнивая кривые распределения при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , можно убедиться, что по мере повышения температуры заштрихованная площадь под кривой распределения увеличивается, т.е. с ростом температуры растет доля молекул, обладающих достаточной энергией для осуществления химической реакции, увеличивается число эффективных соударений и соответственно растет скорость реакции.

Теория столкновений дает полезные идеи, но не всегда имеется согласие между вычисленными и экспериментальными данными, так как многие реакции проходят в несколько стадий, а не являются результатом одного столкновения. Эта теория существенное значение придает взаимному расположению молекул. Вероятность необходимой ориентации молекул в момент столкновения характеризуется энтропией активации  $\Delta S_a$ .

Из выражения для константы скорости

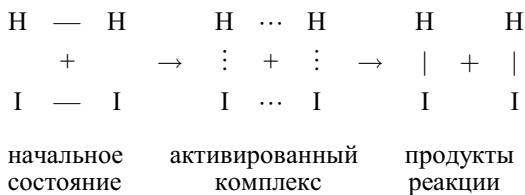
$$k = Ae^{-E_a/RT}e^{\Delta S_a/R}$$

видна зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации и энтропии активации. Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут обладать достаточной энергией и нужной ориентацией, пропорциональна величинам  $e^{-E_a/RT}$  и  $e^{\Delta S_a/R}$  соответственно.

Теория переходного состояния рассматривает реагирующие молекулы как единую систему, которую можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями:

начальное  $\rightarrow$  переходное  $\rightarrow$  конечное.

Так, изменения в реакционной системе, содержащей йод и водород, можно изобразить следующим образом:



Переходное состояние отвечает образованию так называемого активированного комплекса, в котором происходит перераспределение электронной плотности между атомами: связи Н–I начинают образовываться одновременно с разрывом связей Н–Н и I–I. Активированный комплекс представляет собой неустойчивое состояние перехода между реагентами и продуктами (существует  $\sim 10^{-13}$  с).

Можно построить график изменения энергии реакционной системы вдоль пути реакции (координаты реакции).

Координата реакций соответствует изменению в геометрическом расположении атомов взаимодействующих молекул по мере перехода системы из конфигурации исходных продуктов в критическую конфигурацию переходного состояния и, наконец, в конфигурацию продуктов реакции. На рис. 28 показано, как изменяется энергия молекул йода и водорода вдоль пути реакции. Энергетический барьер между энергией молекул в исходном состоянии системы и ее наивысшей энергией вдоль пути реакции называется энергией активации  $E_a$ .

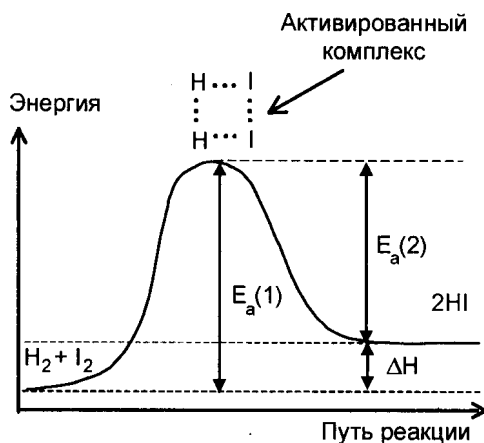
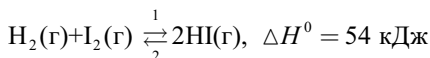


Рис. 28. Энергетический профиль реакции получения йодоводорода (стрелкой указан активированный комплекс)

Для обратимых химических реакций активированный комплекс является одним и тем же для прямой и обратной реакций. Так, для эндотермической реакции

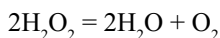


активированный комплекс представляет собой четырехцентровый ассоциат. Из рис. 28 видно, что разность энергий активации прямой ( $E_a(1)$ ) и обратной ( $E_a(2)$ ) реакций равна энтальпии реакции  $\Delta H$ .

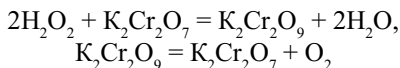
Некоторые реакции могут протекать с заметной или высокой скоростью только в присутствии катализатора. Так, смесь газообразных водорода и кислорода при комнатной температуре годами может оставаться без видимых изменений, в ней не происходит реакции образования воды. Внесение небольшого количества платиновой черни в смесь газов вызывает мгновенный взрыв. Платиновый катализатор облегчает диссоциацию адсорбированных молекул водорода на атомы, которые на поверхности платины быстрее реагируют с молекулами кислорода, чем молекулы  $\text{H}_2$  взаимодействуют в газовой фазе с молекулами  $\text{O}_2$ .

Катализатор изменяет скорость термодинамически возможной реакции, снижает энергию активации лимитирующей стадии, при этом растет доля реакционноспособных частиц, увеличивается скорость их взаимодействия. Сам катализатор, вступая в реакцию на определенной или различных стадиях, не расходуется в этом процессе и в конце реакции остается химически неизменным.

Так, бихромат калия катализирует реакцию разложения пероксида водорода:



Полагают, что в присутствии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает в две стадии:



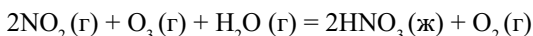
Образующийся по первой стадии сине-фиолетовый ион  $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$  нестабилен и распадается с образованием исходного бихромат-иона и кислорода. Таким образом, катализатор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ускоряет реакцию разложения пероксида водорода и возвращается в реакционную систему в своем первоначальном виде.

## 4.2. Семинар 2. Тепловые эффекты и направленность химических реакций

1. Первый закон термодинамики. Понятие о системе, фазе, компоненте, функциях и параметрах состояния системы. Внутренняя энергия системы.
2. Изохорные и изобарные процессы. Тепловой эффект реакции как результат изменения энтальпии системы. Стандартные энтальпии образования веществ.
3. Термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него.
4. Второй закон термодинамики. Понятие энтропии и энергии Гиббса. Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в изолированных и открытых системах.

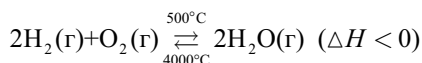
### Вопросы и задания

1. Почему при вычислении изменения энтальпии реакции необходимо указывать состояние реагентов и продуктов?
2. При высокой температуре в двигателе внутреннего сгорания из атмосферных газов  $N_2$  и  $O_2$  образуется монооксид азота  $NO$ , который окисляется избыточным кислородом до  $NO_2$ . Загрязняющее атмосферу вещество в конечном итоге превращается в  $HNO_3$  по предложенному уравнению:



Используя табличные данные (П.2), вычислить изменение энтальпии этой реакции.

3. Какой фактор (энтальпийный или энтропийный) способствует самопроизвольному протеканию реакции

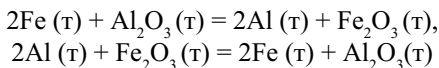


в прямом и обратном направлениях?

4. Что понимают под термодинамической стабильностью веществ? Указать, какие из перечисленных веществ можно отнести к числу термодинамически стабильных, а какие нельзя:

Вещество	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{т})$	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{г})$	$\text{SiO}_2(\text{т})$	$\text{ClO}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	-1676,8	+83,3	-911,6	+105,0	-241,98

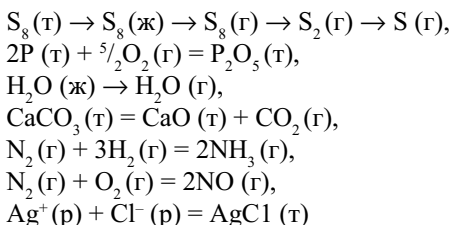
5. Показать расчетами, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно:



Прокомментировать результат, используя представление о химическом сродстве к кислороду алюминия и железа.

6. Используя табличные данные (П.2), объяснить, какие из приведенных водородных соединений  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{Se}(\text{г})$ ,  $\text{H}_2\text{Te}(\text{г})$  можно получить непосредственно из простых веществ, а какие – косвенным путем.

7. Указать знак изменения энтропии в реакциях:



8. Привести примеры реализации законов термодинамики в экологии.

### Литература к семинару

1. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 10–75.
2. **Зайцев О.С.** Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: МГУ, 1973. С. 51–99.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 156–172.
4. **Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.А.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 469 с.

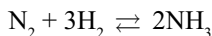
5. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. С. 9–23.
6. Анорианикум. Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. С. 206–231.
7. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук: В 2 т. М.: Мир, 1983. С. 110–131; 171–199.
8. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 6–90.
9. **Полторак О.М., Ковба Л.М.** Физико-химические основы неорганической химии. М.: МГУ, 1984. С. 72–100.
10. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 392–407.
11. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 80–107.
12. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 121–128.

### 4.3. Семинар 3. Химическое равновесие

1. Обратимые и необратимые химические реакции. Признаки состояния химического равновесия в системе, закон действующих масс.
2. Смещение химического равновесия под действием различных факторов. Принцип Ле-Шателье.
3. Понятие о фазовых равновесиях, диаграммах состояния; диаграмма состояния воды. Правило фаз Гиббса.

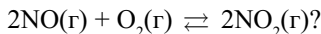
#### Вопросы и задания

1. При синтезе аммиака (400°C)

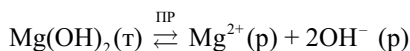
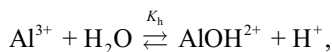
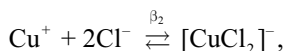
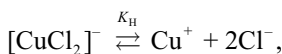
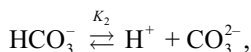
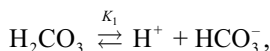
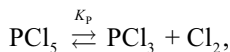


равновесие установилось при следующих равновесных концентрациях веществ:  $[\text{N}_2] = 2,5$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 1,8$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 3,6$  моль/л. Рассчитать константу равновесия  $K_c$  и исходные концентрации азота и водорода ( $C_{\text{N}_2}^0$  и  $C_{\text{H}_2}^0$ ).

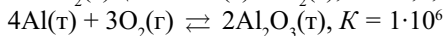
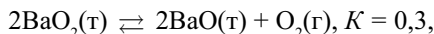
2. Как влияет увеличение концентрации кислорода и увеличение давления на равновесие обратимой реакции



3. Записать выражение ЗДМ для указанных равновесных систем и назвать соответствующие константы равновесия:

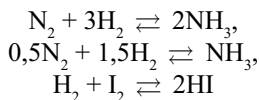


4. Для реакций



Какие вещества – реагенты или продукты – преобладают в равновесной смеси? Дать обоснованный ответ.

5. Указать размерности констант равновесия для реакций:





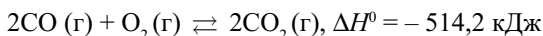
Для каких реакций константа равновесия является безразмерной величиной?

6. Известно, что лед при 0°C имеет меньшую плотность, чем жидкая вода. С помощью принципа Ле-Шателье определить, как изменяется температура плавления льда с повышением давления, т.е. как давление влияет на фазовое равновесие воды



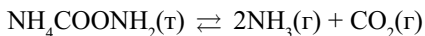
Свои выводы сравнить с данными диаграммы состояния воды.

7. Указать, в каком направлении должно смещаться равновесие реакции



при а) добавлении  $\text{CO}_2$ ; б) удалении  $\text{CO}_2$ ; в) увеличении объема системы; г) повышении давления; д) повышении температуры.

8. Составить уравнение закона действующих масс для равновесия реакции разложения карбамината аммония



Записать выражение для константы равновесия  $K_p$ , если известно общее давление в системе  $P$ .

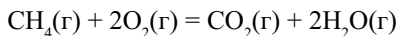
### *Литература к семинару*

1. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 75–87.
2. **Зайцев О.С.** Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: МГУ, 1973. С. 38–51.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 172–184.
4. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 357–370.
5. Анораганикум. Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. С. 248–290.
6. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982. С. 168–206; 91–135.

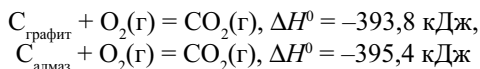
7. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 2. С. 40–68.
8. Полторак О.М., Ковба Л.М. Физико-химические основы неорганической химии. М.: МГУ, 1984. С. 100–127.
9. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 407–410.
10. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 133–149.
11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 136–144.

#### 4.4. Подготовка к лабораторной работе № 3

1. Почему процессы растворения, идущие с повышением энтальпии, могут самопроизвольно протекать в стандартных условиях, в то время как химические реакции с  $\Delta H^0 > 0$ , как правило, термодинамически возможны лишь при повышенных температурах?
2. Привести по крайней мере два примера превращения химической энергии в другие формы энергии.
3. Объяснить, почему первый закон термодинамики избавляет от необходимости табулировать энтальпии всех без исключения химических реакций.
4. Почему растворение твердого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, тогда как растворение газа вызывает уменьшение энтропии? Почему энтропия вещества увеличивается с его массой? Привести примеры.
5. Принимая в первом приближении независимость энтальпий образования веществ от температуры, рассчитать изменение энтальпии  $\Delta H^0$  при сгорании 5 л метана по реакции



6. Зная энтальпии сгорания алмаза и графита, вычислить энтальпию полиморфного превращения графита в алмаз:



7. Что называется энтальпией растворения вещества? Определить молярную энтальпию растворения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , если при растворении 16 г соли в 230 г воды температура понизилась на  $3^\circ\text{C}$  (удельная теплоемкость полученного раствора равна  $3,97 \text{ Дж/град}\cdot\text{г}$ ).

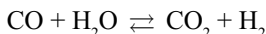
8. Как константа равновесия связана с изменением энергии Гиббса  $\Delta G^0$  реакции? Как влияют на константу равновесия: изменение температуры; введение катализатора в равновесную реакционную смесь?

9. Записать уравнения реакций и выражение ЗДМ для указанных равновесных систем:

- насыщенный раствор карбоната кальция;
- водный раствор  $\text{H}_2\text{S}$ ;
- водный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;
- равновесная смесь газообразных  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;
- водный раствор  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ;
- водный раствор  $\text{HgCl}_2$ ;
- вода.

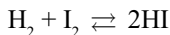
Назвать соответствующие константы равновесия.

10. Константа равновесия реакции



при  $1090^\circ\text{C}$  равна 0,51. Найти состав реакционной смеси при достижении равновесия, если в реакцию введено по молю оксида углерода(II) и водяного пара.

11. На примере равновесной системы



показать математическую связь между величинами  $K_c$  и  $K_p$ .

#### **4.5. Лабораторная работа № 3. Тепловые эффекты растворения веществ. Химическое равновесие**

1. Определение энтальпии растворения соли (кислоты или основания). Работа выполняется двумя студентами. Получить у преподавателя соль, энтальпию растворения которой нужно определить (*при определении энталь-*

при растворения кислоты или основания необходимо соблюдать технику безопасности). Для определения энтальпии растворения соли используется калориметр, схема которого показана на рис. 29.

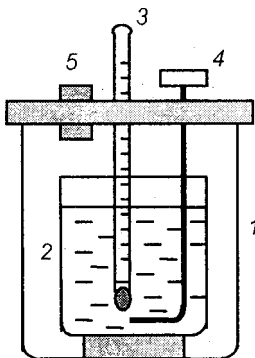


Рис. 29. Прибор для определения энтальпии растворения веществ

Калориметр состоит из двух стаканов, из которых наружный стакан 1 имеет емкость 500 мл, а внутренний 2 – 250 мл. Для уменьшения теплоотдачи внутренний стакан ставится на корковую пробку. В картонную крышку, закрывающую внешний стакан, вставляют термометр 3 с делениями в  $0,1^{\circ}\text{C}$  и стеклянную или проволочную мешалку 4. В крышке калориметра имеется отверстие для внесения навески соли, закрытое пробкой 5.

Для опыта используют соли, хорошо растворимые в воде и имеющие энтальпию растворения не менее  $20 \text{ кДж/моль}$ . В качестве таких солей можно использовать  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Во взвешенный внутренний стакан калориметра налить с помощью бюретки точный объем дистиллированной воды (200 мл) и через 5 мин при постоянном перемешивании воды измерить ее температуру с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Затем через отверстие в крышке калориметра внести точную навеску растертой в фарфоровой ступке соли, соответствующую приблизительно 0,06 моль вещества (навеску сыпать с кальки через сухую воронку). Быстро закрыть отверстие пробкой, перемешивать раствор до полного растворения соли и одновременно через каждые 5 с снимать показания термометра до установления начальной температуры опыта (температуры воды). Из

полученной зависимости время – температура определить самую низкую (высокую) температуру, достигнутую при растворении соли в воде. Результаты опыта записать по предложенной форме.

Данные опыта	Номер опыта	
	1	2
Масса внутреннего стакана $m_1$ , г		
Масса воды (200), г		
Масса соли $m_2$ , г		
Температура воды $t_1$ , °C		
Минимальная (максимальная) температура раствора $t_2$ , °C		
Удельная теплоемкость раствора (1 моль соли на 185–200 моль воды) $c_p$ , Дж/град·г		
Удельная теплоемкость стекла $c'_p$ , Дж/град·г		
Разность между конечной и начальной температурой опыта $\Delta t = t_2 - t_1$ , °C		
Количество теплоты, поглощенной стеклом стакана и термометра $q$ , Дж		
Масса раствора (200 + $m_2$ ), г		

Значение теплоемкости водного раствора соответствующей соли найти в справочной литературе (Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1964. С. 637. В этом же справочнике приводятся энтальпии растворения многих неорганических веществ (С. 612–634)).

Энтальпию растворения соли вычислить по уравнению

$$\Delta H_{\text{раств}} = - \frac{[c_p \Delta t \cdot (200 + m_2) + c'_p \cdot (m_1 + 2) \Delta t] \cdot M}{m_2 \cdot 1000} \text{ [кДж/моль]},$$

где  $M$  – молярная масса растворенного вещества;  $m_1 + 2$  – масса внутреннего стакана и термометра.

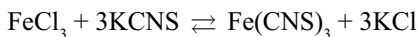
Полученные результаты сравнить с литературными данными (табл. 6) по энтальпиям растворения солей, кислот и оснований (20°C).

Т а б л и ц а 6

Вещество	Число молей H <sub>2</sub> O на 1 моль вещества	Энтальпия растворения, кДж/моль
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	200	26,50
KNO <sub>3</sub>	200	35,36
NaNO <sub>3</sub>	200	20,94
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	27,38
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	400	-23,58
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	400	67,55
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	-2,30
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	400	78,42
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	400	-23,58
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	400	95,43
CaCl <sub>2</sub>	300	-75,20
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	400	19,06
CuSO <sub>4</sub>	800	-66,42
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	800	11,91
ZnSO <sub>4</sub>	400	-77,04
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	400	17,81
HCl	200	-77,08
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	-74,20
HNO <sub>3</sub>	200	-31,27
KOH	200	-55,55
NaOH	250	-41,55

Определить ошибку опыта в процентах.

2. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия. Наблюдать за направлением сдвига химического равновесия удобно с помощью реакции



Образующийся роданид железа Fe(CNS)<sub>3</sub> окрашен в интенсивно-красный цвет, поэтому всякое изменение его концентрации влияет на интенсивность окраски раствора, а это позволяет наблюдать за направлением сдвига равновесия при изменении концентрации веществ.

К 5 мл разбавленного раствора хлорида железа(III) прилить 5 мл разбавленного раствора роданида калия. Смесь должна иметь не очень интенсив-

ную окраску, чтобы было заметным относительное изменение окраски смеси при внесении в нее исходных веществ и продукта реакции (KCl).

Полученную равновесную смесь разделить поровну на четыре пробирки. Первую пробирку оставить для сравнения, во вторую добавить 2–3 капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в третью – 2–3 капли концентрированного раствора  $\text{KCN}$ , а в четвертую – немного твердого  $\text{KCl}$ . Содержимое пробирок перемешать. Сравнивая интенсивность окрасок полученных растворов с интенсивностью окраски в контрольной пробирке и пользуясь записанным выражением константы изучаемого химического равновесия, объяснить изменение окраски во второй, третьей и четвертой пробирках.

### 3. Смещение химического равновесия под влиянием температуры.

Определение молекулярной массы оксида азота(IV) показало, что при температуре выше  $140^\circ\text{C}$  оксид состоит из молекул  $\text{NO}_2$  и имеет бурую окраску, а при понижении температуры молекулы  $\text{NO}_2$  полимеризуются с образованием бесцветного оксида  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

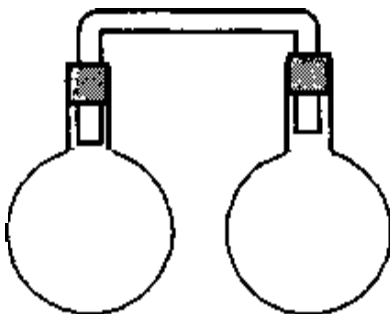
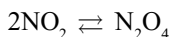


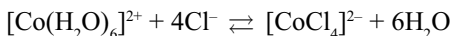
Рис. 30. Прибор для наблюдения смещения химического равновесия в системе  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Заполнить прибор (рис. 30) диоксидом азота, полученным при нагревании под тягой азотнокислого свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Одну из колбочек прибора опустить в стакан с горячей водой, вторую – в кристаллизатор, наполненный холодной водой или снегом. Пользуясь принципом Ле-Шателье, объяснить, какие изменения и почему наблюдаются в приборе.

Исходя из наблюдений, указать, как изменяется энтальпия реакции образования  $\text{N}_2\text{O}_4$  (г) из  $\text{NO}_2$  (г).

Написать уравнение реакции термического разложения нитрата свинца.

4. Смещение равновесия образования аква- и хлорокомплексов кобальта(II). При большом избытке хлорид-ионов быстро происходит замещение молекул воды во внутренней координационной сфере аквакомплекса кобальта(II) на хлорид-ионы:



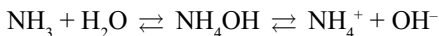
розовый ион

синий ион

Поскольку аква- и хлорокомплексные ионы имеют различную окраску, то о смещении равновесия в указанной системе можно судить по преобладанию той или иной окраски.

Внести в пробирку 1 мл 1 моль/л раствора  $\text{CoCl}_2$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор соляной кислоты до изменения розовой окраски раствора в синюю. Полученный равновесный раствор разлить в две пробирки, одну пробирку поместить в стакан со льдом, другую – в стакан с горячей водой. Наблюдать изменение окраски. Сделать вывод об энтальпии реакции ( $\Delta H_{\text{реак}}$ ) образования тетрахлорокобальтата(II)-аниона  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  из иона  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

5. Равновесие в системе аммиак – вода. Наблюдать за смещением равновесия в системе



можно по изменению окраски раствора, обусловленной взаимодействием фенолфталеина с  $\text{OH}^-$ -ионами.

В пробирку налить 2–3 мл дистиллированной воды, добавить несколько капель концентрированного раствора аммиака и 1–2 капли фенолфталеина. Полученный раствор нагреть (не до кипения!), а затем охладить водой из крана или снегом. Как изменялась окраска раствора при нагревании и после охлаждения? Дать объяснения и сделать вывод о том, как изменяется энтальпия реакции диссоциации аммиака.

К тому же раствору добавить небольшое количество кристаллов хлорида аммония и раствор перемешать. Как изменяется окраска фенолфталеи-



на? Дать объяснения, применяя принцип Ле-Шателье и используя выражение константы диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

6. Смещение равновесия растворения амфотерного гидроксида. Амфотерные гидроксиды ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и др.) способны к диссоциации по основному и кислотному типам, например:



В две пробирки поместить по 3–4 капли 0,5 моль/л раствора нитрата или ацетата свинца, добавить в каждую пробирку по несколько капель 2 моль/л раствора  $\text{NaOH}$  до появления осадка. В одну из пробирок добавлять по каплям 2 моль/л раствор  $\text{HNO}_3$ , а в другую – 2 моль/л раствор  $\text{NaOH}$  до растворения осадков.

Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакций получения гидроксида свинца(II) и растворения его в кислоте и щелочи. Используя принцип Ле-Шателье, объяснить сдвиг равновесия растворения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  в присутствии кислоты, щелочи.

#### *Необходимые реактивы*

- 1) Соли:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 2) 1 моль/л раствор  $\text{CoCl}_2$ .
- 3) Раствор фенолфталеина.
- 4) 0,5 моль/л раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .
- 5) 2 моль/л раствор  $\text{NaOH}$ .
- 6) 2 моль/л раствор  $\text{HNO}_3$ .

#### **4.6. Семинар 4. Основы химической кинетики**

1. Понятие скорости химической реакции. Средняя и истинная скорость. Порядок и молекулярность реакции.

2. Факторы, влияющие на скорость реакции. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции, основной закон кинетики – закон действующих масс. Понятие константы скорости.

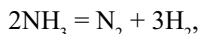
3. Влияние температуры на скорость реакции. Понятие энергии активации, активированного комплекса.

4. Понятие о механизмах химических реакций, гомогенном и гетерогенном катализе. Основные теории химической кинетики.

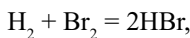
### *Вопросы и задания*

1. Какими факторами определяется вероятность того, что столкновение молекул приведет к химической реакции?

2. Указать порядок реакций, для которых найдены кинетические уравнения:



$$v = - \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = k \text{ (на поверхности вольфрама);}$$



$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{0,5} \text{ (в начале реакции).}$$

3. Период полураспада  $^{226}_{88}\text{Ra}$  (время, необходимое для разложения половины исходного количества вещества) равен 1590 годам. Чему равна константа скорости реакции распада? Какая доля исходного количества радия распадется за один день?

4. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 100°C, если энергия активации реакции равна 125,5 кДж/моль?

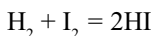
5. Что понимают под механизмом химической реакции? На основании реакций ионных, молекулярных, радикальных, цепных, сопряженных, последовательных, равновесных, параллельных, колебательных, моно-, би-, тримолекулярных предложить классификацию механизмов химических реакций, выделив определенный классификационный признак.

6. Как изменяется скорость реакции при уменьшении энергии активации? Какова скорость реакции, если ее энергия активации равна нулю? Привести примеры реакций с низкой энергией активации.

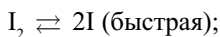
7. Когда скорость реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов? Привести примеры.

8. Какие факторы согласно теории столкновений влияют на скорость реакции? Каковы две причины влияния температуры на скорость реакции в теории столкновений?

9. Ранее предполагалось, что реакция

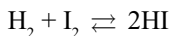


является типичной бимолекулярной реакцией. Однако недавно был выдвинут другой механизм, включающий равновесную быструю и медленную стадии:



Записать выражение для скорости реакции взаимодействия йода с водородом, протекающей по первому и второму механизмам; указать суммарный порядок реакции по этим механизмам. Как изменится скорость образования HI при увеличении давления в два раза?

10. Исходя из равенства скоростей прямой и обратной реакций, вывести в общем виде выражение для константы равновесия системы



#### *Литература к семинару*

1. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 103–134.
2. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 184–199.
3. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 484–503.
4. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 2. С. 172–260.

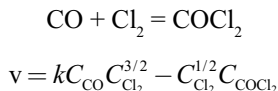
5. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 306–320.
6. Аноганикум. Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. С. 147–196.
7. **Браун Т., Лемей Г.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 2. С. 5–40.
8. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 350–404.
9. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. С. 23–29.
10. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 410–424.
11. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 108–133; 186–193.
12. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 129–136.

#### 4.7. Подготовка к лабораторной работе № 4

1. Какие физические методы могут использоваться для того, чтобы следить за протеканием реакции? Каковы сравнительные преимущества физических и химических методов изучения кинетики реакций?

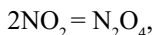
2. Привести примеры параллельных, последовательных и сопряженных реакций. Чему равна скорость сложной реакции, включающей последовательные реакции? Параллельные реакции?

3. Чем объяснить, что экспериментально определенная зависимость скорости реакции от концентрации реагентов реакции



не согласуется с законом действующих масс?

4. Записать выражения для скорости реакции



которая проходит как бимолекулярная:



Что называется молекулярностью реакции?

5. Что такое автокатализ? Привести примеры.

6. В опытах по разложению диоксида азота при 300°C по уравнению



получены следующие данные:

Время, с	$C_{\text{NO}_2}$ , моль/л
0	0,0100
50	0,0079
100	0,0065
200	0,0048
300	0,0038

Первый или второй порядок по  $\text{NO}_2$  имеет реакция?

7. Привести размерность константы скорости для реакции третьего порядка.

8. Приведены константы скорости реакции перегруппировки метил-изонитрила при различных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	189,7	198,9	230,3	251,2
$k, \text{с}^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-3}$

Вычислить энергию активации реакции перегруппировки.

9. Дать объяснение, почему чаще всего стехиометрические коэффициенты полного уравнения химической реакции не определяют порядок реакции по соответствующим реагентам и не могут быть использованы для составления уравнения скорости реакции. Когда стехиометрическое уравнение реакции может быть использовано для записи уравнения скорости реакции?

10. Какое влияние на скорость реакции оказывает удвоение концентрации реагента, по которому реакция имеет следующий порядок: а) 0; б) 0,5; в) 1; г) 2?

11. Активность гетерогенного катализатора очень сильно зависит от способа его получения и предварительной обработки. Объяснить, в чем причина такой зависимости.

12. Почему с увеличением температуры возрастает скорость реакции, независимо от того, проходит она с уменьшением или с увеличением энтальпии?

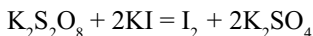
13. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 100 раз? Температурный коэффициент реакции равен 2.

#### 4.8. Лабораторная работа № 4. Скорость гомогенных химических реакций

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции по выбору преподавателя может быть изучено в системе  $\text{KI} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  либо в системе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ . В первой системе методом изолирования ( $C_{\text{KI}} > C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$  и  $C_{\text{KI}} = \text{const}$ ) определяется порядок реакции по персульфату калия. Необходимо учитывать, что данные по измерению скорости реакций относятся к температуре 15–18°C. При более высокой температуре необходимо уменьшить концентрации реагирующих веществ ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

1. Влияние концентрации персульфата калия и иодида калия на скорость реакции их взаимодействия. Работа выполняется двумя студентами. Успех эксперимента зависит от точности приготовления исходных растворов и точности измерения их объемов.

О скорости реакции



можно судить по времени  $t$  появления окраски комплекса йода с крахмальным клейстером с момента сливания растворов  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{KI}$ . Скорость реакции  $v$  является величиной, обратно пропорциональной времени протекания реакции. Конечно, в подобных экспериментах измеряется не скорость реакции, а промежуток времени между началом реакции и ее видимым результатом. Но промежуток времени  $t$  связан со скоростью реакции соотношением

$$v \approx 1/t.$$

Для нахождения зависимости между скоростью указанной реакции и концентрацией персульфата калия при высокой и постоянной концентрации иодида калия ставят следующий эксперимент. В пять стаканов объемом 50 мл пипеткой внести по 10 мл 0,2 моль/л раствора иодида калия. Предварительно с помощью крахмального клейстера проверить, не содержит ли раствор KI свободный йод (раствор иодида калия необходимо готовить непосредственно перед работой). Свободный йод в растворе KI убирать, прибавляя по одной капле очень разбавленный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В каждый из пяти стаканов с раствором KI внести по 1 мл свежеприготовленного крахмального клейстера (1 г крахмала в 20 мл воды). Полученные растворы обозначить  $nA$  ( $n$  изменяется от 1 до 5). В других пяти стаканах приготовить по 10 мл растворов  $nB$ , содержащих 2; 4; 6; 8 и 10 мл 0,01 моль/л свежеприготовленного раствора персульфата калия или аммония и соответственно 8; 6; 4; 2 и 0 мл дистиллированной воды. Быстро слить вместе содержимое соответствующих стаканов  $nA$  и  $nB$ , одновременно включив секундомер или метроном, перемешать растворы и отметить время появления синей окраски йода с крахмалом. Данные эксперимента занести в табл. 7, указать температуру опыта.

Т а б л и ц а 7

**Данные по изучению влияния концентрации персульфата калия на скорость реакции взаимодействия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с KI**

( $C_{\text{KI}} = 9,52 \cdot 10^{-2}$  моль/л = const;  $C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} \neq \text{const}$ ;  $V_{\text{общ}} = 21$  мл)

№ опыта		1	2	3	4	5
Раствор А	0,2 моль/л KI, мл	10	10	10	10	10
	Крахмал, мл	1	1	1	1	1
Раствор В	0,01 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , мл	2	4	6	8	10
	$\text{H}_2\text{O}$ , мл	8	6	4	2	0
$C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$ , моль/л		$9,52 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$
Время появления окраски $t$ , с						
$v = 1/t$ , отн. ед.						
$\lg v$						
$\lg C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$						

Для реакции взаимодействия персульфата калия с иодидом калия можно записать кинетическое уравнение в общем виде

$$v = \frac{dC_{I_2}}{dt} = k C_{KI}^{n_1} C_{K_2S_2O_8}^n,$$

где  $k$  – константа скорости;  $n_1$  и  $n$  – порядок реакции по иодиду калия и персульфату калия соответственно. Поскольку концентрация иодида калия во всех опытах постоянна, то можно ввести новую константу – эффективную константу скорости

$$k_{эф} = k C_{KI}^{n_1}.$$

Тогда кинетическое уравнение в логарифмической форме будет иметь вид

$$\lg v = \lg k_{эф} + n \lg C_{K_2S_2O_8}.$$

Обработку экспериментальных данных необходимо провести с помощью последнего уравнения. Для этого необходимо построить график зависимости  $\lg v - \lg C_{K_2S_2O_8}$ . Из линейной зависимости указанных величин определить эффективную константу скорости реакции  $k_{эф}$  как отрезок, отсекаемый на оси ординат, и порядок реакции по персульфату калия  $n$  как наклон прямой в координатах  $\lg v - \lg C_{K_2S_2O_8}$ .

При определении порядка реакции по иодиду калия необходимо изучить влияние концентрации иодида калия на скорость реакции на фоне большой и постоянной концентрации персульфата калия. Для этого необходимо провести опыты так же, как и при определении порядка реакции по персульфату калия. Концентрации исходных растворов  $K_2S_2O_8$  и  $KI$  равны 0,15 моль/л и 0,001 моль/л соответственно, а способ приготовления рабочих растворов А и В указан в табл. 8.

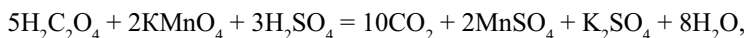
Обработку экспериментальных данных по определению порядка изучаемой окислительно-восстановительной реакции по иодиду калия провести с использованием уравнения

$$\lg v = \lg k_{эф} + n \lg C_{KI}$$

подобно тому, как это было сделано ранее.

2. Зависимость скорости реакции от температуры. Для исследования зависимости скорости реакции от температуры используют реакцию окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в присутствии серной кислоты:





при этом цвет раствора из красно-фиолетового (цвет иона  $\text{MnO}_4^-$ ) делается бледно-розовым (цвет иона  $\text{Mn}^{2+}$  при большой концентрации) или бесцветным (при малой концентрации  $\text{Mn}^{2+}$ ).

Т а б л и ц а 8

Данные по изучению влияния концентрации иодида калия  
на скорость реакции взаимодействия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{KI}$

( $C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8} = 7,14 \cdot 10^{-2}$  моль/л = const;  $C_{\text{KI}} \neq \text{const}$ ;  $V_{\text{общ}} = 21$  мл)

№ опыта		1	2	3	4	5	6
Раствор А	0,15 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , мл	10	10	10	10	10	10
	Крахмал, мл	1	1	1	1	1	1
	0,001 моль/л $\text{KI}$ , мл	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Раствор В	$\text{H}_2\text{O}$ , мл	8,0	7,5	7,0	6,0	5,0	4,0
	$C_{\text{KI}}$ , моль/л	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
Время появления окраски $t$ , с							
$v = 1/t$ , отн. ед.							
$\lg v$							
$\lg C_{\text{KI}}$							

Опыты проводят при разных температурах, результаты измерений заносят в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Данные измерения скорости протекания реакции  
в системе  $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  в зависимости от температуры

№ опыта	0,1 моль/л $\text{KMnO}_4$ , мл	0,57 моль/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ( $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ моль/л), мл	Температура опыта, °C	Время обесцвечивания смеси $t$ , с	Скорость реакции $v = 1/t$ , отн. ед.
1	5	5	Комн.		
2	5	5	Комн. + 10		
3	5	5	Комн. + 20		
4	5	5	Комн. + 30		
5	5	5	Комн. + 40		

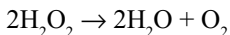
При комнатной температуре поместить по 5 мл 0,1 моль/л раствора  $\text{KMnO}_4$  и 0,57 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в 1 моль/л растворе серной кислоты в две конические пробирки. Отметив комнатную температуру, слить эти растворы в одну пробирку и отсчитать время с момента смешения до обесцвечивания смеси растворов. При проведении последующих опытов пробирки с указанными растворами в течение 5–7 минут выдерживать в термостате (стеклянный стакан), в котором установлена необходимая температура, превышающая комнатную. Затем слить растворы в одну пробирку. Не вынимая ее из термостата, определить время, необходимое для завершения реакции.

По полученным данным начертить кривую зависимости скорости реакции от температуры, отложив на оси абсцисс температуру в градусах Цельсия, а на оси ординат – величины  $1/t$ . Сделать вывод, как влияет изменение температуры на скорость химической реакции. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции.

#### 4.9. Дополнительный опыт

Влияние катализатора на скорость разложения пероксида водорода. В данной работе следует ознакомиться с газометрическим способом изучения кинетики реакции, влиянием катализатора на скорость реакции, определить порядок изучаемой реакции и эффективную константу скорости реакции.

Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно медленно разлагается по уравнению



В присутствии катионов и анионов некоторых неорганических веществ, а также ряда твердых веществ разложение пероксида водорода значительно ускоряется. Следовательно, эта реакция в водных растворах может быть гомогенной или гетерогенной каталитической реакцией в зависимости от взятого катализатора.

Собрать прибор (рис. 31).

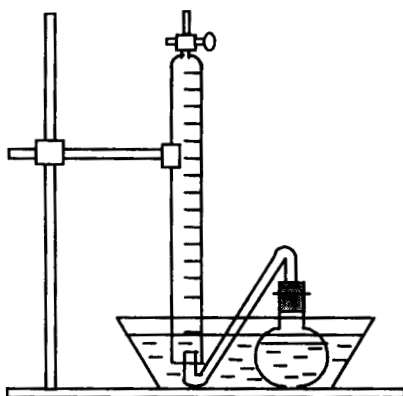


Рис. 31. Прибор для изучения кинетики разложения пероксида водорода

Заполнить бюретку водой до нулевого деления; закрыв большим пальцем отверстие, перевернуть ее и погрузить в ванну с водой. Закрепить бюретку в штативе и отметить уровень воды в ней. Работу проводить при комнатной температуре, предварительно измерив ее.

Отмерить 30 мл 0,2%-го раствора  $K_2Cr_2O_7$  и вылить в реакционную колбу. Отмерив 20 мл 2%-го раствора  $H_2O_2$ , быстро влить его в реакционную колбу с раствором бихромата калия (произвести начало отсчета времени!).

Быстро закрыть колбу пробкой, подвести газоотводную трубку под бюретку и, непрерывно равномерно встряхивая колбу, не вынимая ее из ванны, через каждые 30 с отмечать объем выделившегося кислорода. Отметить окраску раствора, когда процесс закончится.

Произвести не менее 15–20 отсчетов. Полученные данные представить в следующем виде:

Время $t$ , с	Показания бюретки, мм	Объем выделившегося кислорода, мл
0	Начальное	
30	и т.д.	
60		
90		
120		
150		

На основании экспериментальных данных построить кривые, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат:

- а) объем выделившегося кислорода  $V_{O_2}$ ;
- б) логарифм объема выделившегося кислорода  $\lg V_{O_2}$ ;
- в) логарифм единицы, деленной на объем выделившегося кислорода  $\lg 1/V_{O_2}$ .

Сделать вывод о порядке реакции разложения пероксида водорода.

Провести графическое определение порядка реакции и эффективной константы скорости  $k_{эф}$  разложения пероксида водорода (введена величина  $k_{эф}$ , так как концентрации выделившегося кислорода заменяются величинами, им пропорциональными, т.е. объемами).

Провести аналогичный опыт без раствора  $K_2Cr_2O_7$ , заменив его таким же объемом воды. Сравнить результаты проведенных опытов.

Какую роль играет  $K_2Cr_2O_7$  в реакции разложения пероксида водорода?

#### *Необходимые реактивы*

- 1) 0,2 моль/л раствор KI (свежеприготовленный).
- 2) 0,01 моль/л раствор  $K_2S_2O_8$  или  $(NH_4)_2S_2O_8$  (свежеприготовленный).
- 3) ~5%-й свежеприготовленный крахмальный клейстер.
- 4) 0,15 моль/л раствор  $K_2S_2O_8$  (свежеприготовленный).
- 5) 0,001 моль/л раствор KI (свежеприготовленный).
- 6) 0,1 моль/л раствор  $KMnO_4$ .
- 7) 0,57 моль/л раствор  $H_2C_2O_4$  в 1 моль/л растворе  $H_2SO_4$ .
- 8) 0,2%-й раствор  $K_2Cr_2O_7$ .
- 9) 2%-й раствор  $H_2O_2$ .

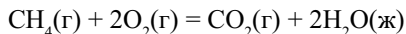
#### **4.10. Задания для самостоятельной работы**

1. Что представляют собой стандартная энтальпия образования и энтальпия сгорания соединения? Привести примеры хотя бы двух веществ, для которых энтальпия образования совпадает с энтальпией сгорания.

2. В чем состоит отличие между внутренней энергией  $U$  и энтальпией  $H$ ? При каких условиях теплота реакции равна изменению внутренней

энергии? При каких условиях теплота реакции совпадает с изменением энтальпии?

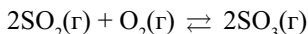
3. Для реакции



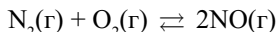
вычислить  $\Delta G^0$  и определить, является ли эта реакция самопроизвольной в термодинамическом смысле. Как объяснить тот факт, что газообразные метан и кислород могут оставаться смешанными длительное время, не вступая в реакцию?

4. При смешении 1 моль/л водных растворов одного из следующих веществ: NaOH, KOH, CsOH с одинаковыми объемами 1 моль/л растворов HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> изменение энтальпии всегда одно и то же (приблизительно – 57 кДж/моль). О чем это говорит? Написать уравнения реакций.

5. Расчетами показать, что увеличение давления смещает (куда?) равновесие реакции



и не смещает равновесие реакции



6. Определить стандартную энтальпию образования газообразного иона Cl<sup>-</sup>, если известны энергия диссоциации молекулы Cl<sub>2</sub> (П.4) и сродство атома хлора к электрону (П.5).

7. Что называется энтальпией растворения и энтальпией гидратации?

8. При растворении 10,7 г кристаллогидрата Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O в воде изменение энтальпии  $\Delta H^0 = 2612,5$  Дж. Определить энтальпию растворения кристаллогидрата.

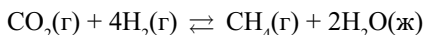
9. При растворении 7 г едкого калия в 125 г воды температура раствора повысилась на 12,6°. Определить энтальпию растворения KOH, если удельная теплоемкость раствора равна 4,1 Дж/г·град.

10. При растворении 15 г безводного сульфата цинка в 300 г воды температура раствора повысилась на 5,4°. Определить энтальпию гидратации безводного сульфата цинка, если известно, что энтальпия растворения кристаллогидрата ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O равна 17,8 кДж/моль.

11. Какие тривиальные названия чаще всего употребляют для энтальпии ионизации и энтальпии присоединения электрона?

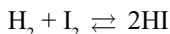
12. Каков смысл константы химического равновесия и от каких факторов она зависит?

13. Установить, увеличится или уменьшится равновесный выход продуктов реакции ( $P, T = \text{const}$ )



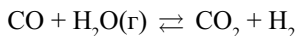
при разбавлении этой равновесной системы реакционно инертным газом (например, аргоном).

14. Вычислить константу равновесия реакции



при  $716^\circ\text{C}$ , если известно, что константа скорости образования HI при этой температуре равна  $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а константа скорости его термической диссоциации составляет  $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

15. При определенных условиях наступило равновесие в системе



Определить исходные концентрации CO и  $\text{H}_2\text{O}$ , если равновесные концентрации равны:  $[\text{CO}] = 0,2 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 2 \text{ моль/л}$ .

16. При  $440^\circ\text{C}$  константа равновесия диссоциации HI на  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  равна 0,0156. Определить концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и HI в состоянии равновесия, если вначале был взят 1 моль HI. Объем сосуда, в котором происходила реакция, равен 3 л.

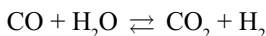
17. Почему вывод константы равновесия реакции из кинетических соображений на основании представления о равенстве скоростей прямой и обратной реакций применим не ко всем случаям? К каким случаям применим такой подход?

18. При каком давлении в замкнутом объеме должен находиться  $\text{PCl}_5$  для того, чтобы произошла его диссоциация на 30%? Величина  $K_p$  для реакции



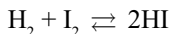
при  $250^\circ\text{C}$  равна 1,78.

19. Константа равновесия  $K_p$  реакции



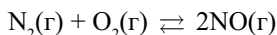
при 800 К равна 4,12. Смесь, содержащая 20% CO и 80% H<sub>2</sub>O (мас.%), нагревают до 800 К. Рассчитать равновесный состав и выход водорода, если в реакцию вступит 1 кг воды.

20. Константа равновесия  $K_p$  реакции



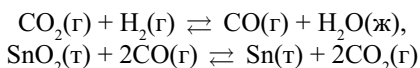
при 444°C равна 46,7. Рассчитать, сколько молей HI распадается на H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>, если 1 моль HI нагреть до 444°C. Найти степень диссоциации HI при этой температуре.

21. Оценить применимость реакции

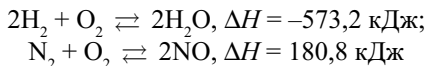


для фиксации азота, если значение константы равновесия данной реакции при 25°C равно  $1 \cdot 10^{-30}$ .

22. Написать выражение для константы равновесия каждой из реакций:



23. Как повлияет на смещение равновесия следующих реакций:



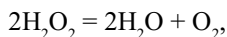
повышение температуры; уменьшение давления?

24. Как влияют одноименные ионы на равновесие электролитической диссоциации слабого электролита? Привести примеры.

25. Что означают обозначения механизмов  $S_N1$  и  $S_N2$ ? Чем отличаются эти механизмы?

26. За какое время ( $t_2$ ) пройдет реакция при 60°C, если при 20°C она заканчивается за 40 с ( $t_1$ ), а энергия активации равна 125,5 кДж/моль?

27. Для реакции



протекающей по первому порядку, константа скорости для некоторой температуры найдена равной  $3 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Определить концентрацию пероксида водорода в момент времени 4 мин, если начальная его концентрация составляла 2,4 моль/л.

28. Введением катализатора энергия активации некоторой реакции при 20°C снижена на 30 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции?



## Тема 5

# СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

### 5.1. Теоретическая часть

Раствор – это однородная, термодинамически устойчивая равновесная система, представляющая собой фазу переменного состава из двух или более компонентов, соотношения между которыми могут изменяться непрерывно.

В реальных растворах взаимодействия частиц разнообразны и убывают с расстоянием. Важны такие взаимодействия, как ион-ионные, диполь-дипольные, ион-дипольные, водородные связи, межмолекулярные связи.

Характер взаимодействия компонентов раствора определяется их химической природой, что затрудняет выявление общих закономерностей. В связи с этим прибегают к идеализированной модели, в которой образование раствора рассматривают как простое «физическое» смешение компонентов, и считают, что растворение веществ в растворителе протекает без химического взаимодействия. Растворы, образование которых не сопровождается изменением объема ( $\Delta V_{\text{раств}} = 0$ ) и тепловым эффектом ( $\Delta H_{\text{раств}} = 0$ ), называются идеальными. В идеальных растворах взаимодействия между одноименными и разноименными частицами компонентов одинаково:

$$E_{\text{A-B}} = 1/2 (E_{\text{A-A}} + E_{\text{B-B}}),$$

где  $E_{\text{A-B}}$  – энергия взаимодействия разноименных частиц;  $E_{\text{A-A}}$  и  $E_{\text{B-B}}$  – одноименных.

#### 5.1.1. Коллигативные свойства разбавленных растворов

В разбавленных растворах нелетучего растворенного вещества-неэлектролита в летучем растворителе сказывается влияние вещества на свойства растворителя в виде четырех коллигативных (коллективных) свойств:

- понижение давления пара растворителя над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем;
- повышение температуры кипения растворителя;
- понижение температуры замерзания растворителя;
- явление осмотического давления.

Коллигативные свойства зависят от количества молекул и ионов растворенного нелетучего вещества, а не от их природы. Указанные свойства играют важную практическую роль, так как позволяют судить о числе частиц растворенного вещества, о его молекулярной массе и степени диссоциации в растворе.

Если в двухкомпонентной системе (растворитель – растворенное вещество) индекс 1 употребим для растворителя, 2 – для растворенного вещества, то по закону Рауля изменение давления пара растворителя пропорционально мольной доле растворенного вещества  $N_2$  в растворе:

$$\Delta P = P^0 - P_1 = P^0 N_2,$$

где  $P^0$  – давление пара над чистым растворителем;  $P_1$  – давление пара растворителя над раствором при той же температуре.

На рис. 32 показано влияние нелетучего растворенного вещества на кривую давления пара жидкости.

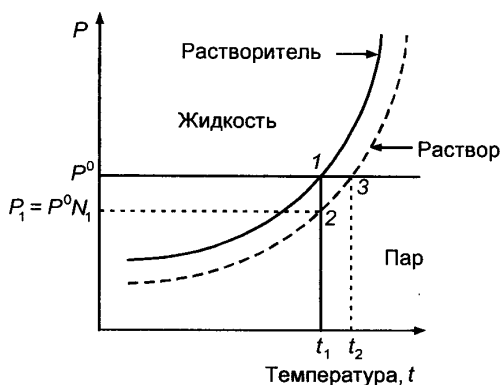


Рис. 32. Влияние растворенного вещества на положение равновесной кривой жидкость–пар для растворителя

Из рис. 32 видно повышение температуры кипения раствора ( $t_2$ ) по сравнению с температурой кипения чистого растворителя ( $t_1$ ), так как при растворении вещества в растворителе молярная доля растворителя уменьшится от 1 до  $N_1$  и давление пара растворителя уменьшится от  $P^0 = P_{\text{атм}}$  (точка 1) до  $P_1 = P^0 N_1$  (точка 2). Поскольку  $P_1 < P_{\text{атм}}$ , то, чтобы раствор закипел, необходимо повысить его температуру (переход из точки 2 в точку 3 по кривой  $P-t$  для раствора), и как только давление паров растворителя над раствором достигнет атмосферного, раствор закипит.

Температура затвердевания раствора соответствует такой температуре, при которой уравнивается давление паров твердой и жидкой фаз. Так как давление паров растворителя над раствором понижается, то температура, при которой раствор и твердая фаза имеют одинаковое давление паров, также понижается (растворенное вещество обычно нерастворимо в твердой фазе растворителя, лед отделяется от раствора) и температура замерзания разбавленного раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя.

Как изменение температуры кипения растворителя в растворе  $\Delta t_{\text{кип}}$ , так и изменение температуры замерзания растворителя в растворе  $\Delta t_{\text{зам}}$  по законам Рауля прямо пропорциональны молярности  $m$  растворенного вещества, т.е. числу его молей в 1 кг растворителя:

$$\Delta t_{\text{кип}} = Em, \Delta t_{\text{зам}} = Km,$$

где  $E, K$  – молярные константы повышения температуры кипения растворителя (эбулиоскопическая константа) и, соответственно, понижения температуры замерзания растворителя (криоскопическая константа). Молярные константы  $E$  и  $K$  зависят только от свойств растворителя:

Растворитель	$t_{\text{кип}},$ °C	$E,$ град·кг·моль <sup>-1</sup>	$t_{\text{зам}},$ °C	$K,$ град·кг·моль <sup>-1</sup>
Вода, H <sub>2</sub> O	100	0,52	0	1,86
Хлороформ, CHCl <sub>3</sub>	61,7	3,63	-63,5	4,70
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,1	2,53	5,5	4,90
Этиловый эфир, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	34,5	2,02	-116,2	1,79

Четвертое свойство разбавленных растворов – осмос – представляет собой результат самопроизвольной диффузии молекул растворителя, но не

растворенного вещества, через полупроницаемую перегородку из более разбавленного раствора в более концентрированный.

Если в U-образную трубку с полупроницаемой мембраной (рис. 33) поместить воду и подкрашенный концентрированный раствор глюкозы (а), то растворитель переходит в левое колено до тех пор, пока столб раствора слева не приобретет достаточную высоту (б), чтобы препятствовать проникновению молекул растворителя через мембрану, т.е. осмос приостанавливается. То внешнее давление, которое нужно создать, чтобы осмос из растворителя в раствор остановился, называется осмотическим (в).

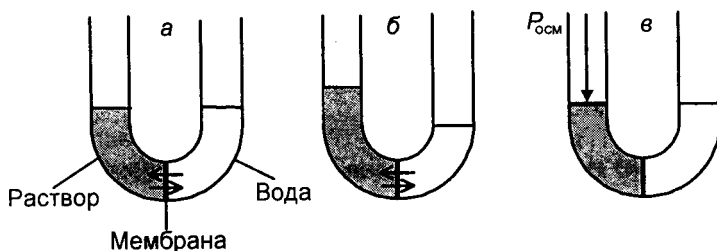


Рис. 33. Явление осмоса

Экспериментально найдено, что осмотическое давление разбавленных растворов описывается уравнением

$$P_{\text{осм}} = nRT,$$

в котором  $n$  – число молей растворенного вещества в объеме  $V$ . Это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа. Но сходство это чисто внешнее. По определению в идеальном газе молекулы не притягиваются друг к другу. В идеальных растворах, для которых справедливы законы Рауля и Вант-Гоффа, все молекулы характеризуются одинаковым притяжением друг к другу.

Поскольку молярная концентрация (моль/л)  $C = n / V$ , то уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления может быть записано в другом виде

$$P_{\text{осм}} = CRT.$$

Итак, внесение нелетучего вещества в растворитель нарушает для него равновесие жидкость – пар, что проявляется в таких свойствах, как понижение упругости пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения раствора и понижение его температуры замерзания. Нарушение равновесия в этом случае компенсируется изменением температуры. При наличии такого свойства растворов, как осмотическое давление, которое проявляется только в присутствии полупроницаемой перегородки, равновесие в системе восстанавливается не изменением температуры, а повышением давления. Поскольку раствор обладает малой сжимаемостью, повышение давления является значительным и измерение осмотического давления раствора удобно для определения молекулярных масс растворенных веществ.

Способ определения молекулярных масс по изменению температуры замерзания или кипения раствора имеет определенные пределы. Так, для соединений с большой молекулярной массой трудно ввести в раствор достаточное количество вещества, чтобы получить значительное изменение  $\Delta t_{\text{зам}}$  или  $\Delta t_{\text{кип}}$ . Это можно показать на примерах.

**Пример 1.** В 10 мл воды внесли 0,2 г белка цитохрома С, молярная масса которого составляет 12400 г/моль. Найти понижение температуры замерзания полученного раствора.

*Решение.* 1. Найдем количество белка (г), содержащееся в 1000 г воды. Если в 10 мл воды (10 г) содержится 0,2 г белка, то в 1000 г воды содержится 20 г белка.

2. Число молей белка в 1000 г растворителя составляет

$$\frac{20 \text{ г}}{12400 \text{ г/моль}} = 0,0016 \text{ моль},$$

следовательно, моляльность раствора белка  $m = 0,0016 \text{ моль/кг}$ .

3. Из выражения закона Рауля находим

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 0,0016 = 0,003^\circ\text{C}.$$

Это понижение температуры замерзания раствора является слишком малой величиной для точного определения молекулярной массы макромолекул. Для этого лучше использовать такое свойство растворов, как осмотическое давление.

**Пример 2.** При растворении 0,2 г цитохрома С в воде общий объем раствора достиг 10 мл. Вычислить осмотическое давление полученного раствора, которое обнаружится при наличии мембраны, пропускающей молекулы воды, но не пропускающей молекулы цитохрома.

*Решение.* 1. Вычислим молярную концентрацию цитохрома С в полученном растворе. Поскольку в 10 мл раствора содержится 0,2 г вещества, или

$$\frac{0,2 \text{ г}}{12400 \text{ г/моль}} = 1,61 \cdot 10^{-5} \text{ моль цитохрома С,}$$

то в 1000 мл раствора будет содержаться  $1,61 \cdot 10^{-3}$  моль/л вещества, т.е. молярная концентрация цитохрома в растворе  $C = 1,61 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

2. Из выражения закона Вант-Гоффа находим значение осмотического давления раствора

$$P_{\text{осм}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot (0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}) \cdot 298\text{К} = 0,039 \text{ атм.}$$

Разность давлений в 0,039 атм измерить легче, чем уменьшение температуры на  $0,003^\circ\text{C}$ , поэтому осмотическое давление является наиболее удобным свойством для измерения больших молекулярных масс.

Приведем пример расчета молекулярной массы вещества по криоскопическим данным для случая, когда величина  $\Delta t_{\text{зам}}$  может быть надежно измерена.

**Пример 3.** Температура замерзания раствора, содержащего 0,244 г бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в 20 г бензола, равна  $5,232^\circ\text{C}$ . Температура замерзания чистого бензола составляет  $5,478^\circ\text{C}$ . Чему равна молярная масса бензойной кислоты в этом растворе?

*Решение.* 1. Если в 20 г бензола содержится 0,244 г кислоты, то в 1000 г бензола масса бензойной кислоты составляет

$$q_2 = 0,244 \cdot 1000/20 = 12,2 \text{ г.}$$

2. Число молей бензойной кислоты в 1000 г растворителя находим из выражения закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{зам}} = 5,478 - 5,232 = 0,246 = 4,9 \text{ м,}$$

откуда

$$m = \frac{0,246 \text{ град}}{4,9 \text{ град} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,0502 \text{ моль/кг},$$

(4,9 – криоскопическая константа бензола).

3. Молярная масса кислоты будет равна

$$M = \frac{12,2 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}}{0,0502 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}} = 243 \text{ г/моль},$$

что может быть объяснено димеризацией молекул бензойной кислоты в бензоле (молярная масса бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  составляет 122,05 г/моль).

Поскольку коллигативные свойства растворов зависят только от числа растворенных частиц, то в растворе сильного электролита NaCl ожидаемое, например, понижение температуры замерзания децимолярного водного раствора составляет

$$\Delta t_{\text{зам}} \approx 1,86 \cdot 2 \cdot 0,1 \approx 0,372^\circ\text{C},$$

так как при растворении в воде хлорид натрия диссоциирует с образованием двух частиц.

Экспериментально наблюдаемое понижение температуры замерзания децимолярного раствора NaCl составляет  $0,348^\circ\text{C}$ , поскольку электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что растворы электролитов ведут себя так, будто их ионные концентрации несколько ниже истинных.

### **5.1.2. Растворимость веществ.**

#### **Способы выражения содержания вещества в растворе**

Растворение есть результат физико-химического взаимодействия растворителя и растворенного вещества. Процесс растворения определяется не только энтальпией растворения ( $\Delta H_{\text{раств}}$ ), но также и изменением энтропии. В случае, когда  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ , рост энтропии системы при растворении вещества в растворителе ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ) является движущей силой самопроизвольного процесса растворения ( $\Delta G < 0$ ). Но в общем случае изменение энергии Гиббса процесса растворения зависит от изменения энтальпии раство-

рения  $\Delta H_{\text{раств}}$ , так как изменение энтропии растворения  $\Delta S_{\text{раств}}$  почти всегда способствует растворению.

Раствор образуется, если силы притяжения между частицами растворенного вещества и растворителя сопоставимы с силами притяжения между частицами растворенного вещества или между частицами растворителя. Например, ионное соединение NaCl легко растворяется в воде. Полярные молекулы воды, взаимодействуя с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (рис. 34), преодолевают притяжение между ионами в кристалле, затем молекулы растворителя раздвигаются и дают место ионам соли, гидратируя их.

Рассмотрим энергетику процесса растворения вещества В в растворителе А, учитывая следующие взаимодействия:

1) между частицами растворяемого вещества В в кристаллической решетке, которое преодолевается полярными молекулами растворителя А ( $\Delta H_1 > 0$ );

2) между молекулами растворителя, которое преодолевается ионами соли, переходящими в растворитель и раздвигающими молекулы растворителя ( $\Delta H_2 > 0$ ); оба указанные взаимодействия сопровождаются поглощением энергии;

3) между частицами растворенного вещества В и частицами растворителя А, сопровождающееся выделением энергии ( $\Delta H_3 < 0$ ).

Энтальпия растворения вещества  $\Delta H_{\text{раств}}$  будет равна алгебраической сумме энтальпий отдельных стадий растворения:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Как видно из энтальпийных диаграмм растворения (рис. 35), процесс растворения будет сопровождаться уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), если в результате взаимодействия ионов соли и молекул ра-

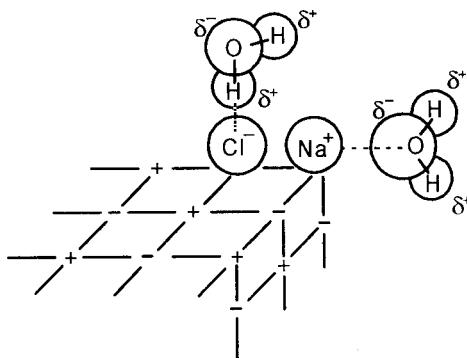


Рис. 34. Ион-дипольные взаимодействия (обозначены штрихами) между молекулами воды и ионами кристалла NaCl



створителя (гидратация, сольватация) энергии выделяется больше, чем затрачивается на разрушение кристаллической решетки соли и преодоление взаимодействия между молекулами растворителя, т.е.

$$|\Delta H_3| > |\Delta H_1| + |\Delta H_2|.$$

Процесс растворения соли будет идти с возрастанием энтальпии ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), если

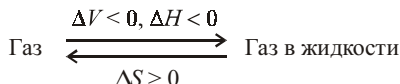
$$|\Delta H_1| + |\Delta H_2| > |\Delta H_3|.$$

Процесс растворения обратим, что в случае растворения твердого вещества можно показать схемой:



Рис. 35. Изменение энтальпии системы при экзотермическом и эндотермическом процессах растворения вещества В в растворителе А

На равновесие растворимости газа влияют такие параметры, как давление и температура. Из равновесия растворимости газа в жидкости



видно, что растворимость газа должна уменьшаться с ростом температуры и возрастать с ростом давления, что отражено в законе Генри:

$$C = kP,$$

где  $C$  – растворимость газа в жидкой фазе;  $P$  – давление газа над раствором.

Растворимость жидкостей в жидкостях может быть неограниченной, если жидкости смешиваются в любых соотношениях (вода – серная кислота, вода – этанол). При ограниченной растворимости (вода – диэтиловый эфир, вода – бензол) при смешении жидкостей наблюдается расслоение: один слой представляет собой насыщенный раствор первой жидкости во второй, а второй слой является насыщенным раствором второй жидкости в первой.

Поскольку растворимость жидких и твердых веществ мало зависит от давления, то основным фактором, влияющим на их растворимость в воде, будет температура. Растворимость твердых веществ в воде по-разному изменяется с ростом температуры: у большинства веществ она возрастает (рис. 36); у некоторых уменьшается:  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  или остается практически постоянной:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Поскольку в процессе растворения твердых веществ чаще всего изменение энтропии растворения должно способствовать процессу растворения ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), то влияние температуры на растворимость в основном зависит от изменения энтальпии, которым сопровождается процесс растворения:



Изменение растворимости с изменением температуры обусловлено влиянием многих факторов: энергией кристаллической решетки, устойчивостью сольватированных частиц в растворе, кинетической энергией частиц растворенного вещества и растворителя и др. Поэтому результат одновременного действия всех факторов можно предсказать при известной энтальпии растворения твердого вещества: если процесс растворения проходит с увеличением энтальпии ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ), то при повышении температуры растворимость

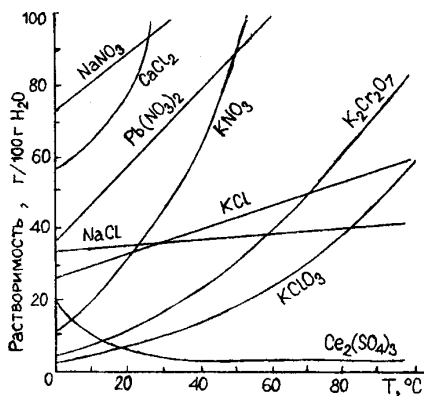


Рис. 36. Зависимость растворимости ионных солей от температуры

вещества должна возрастать; если при растворении твердого вещества в растворителе энтальпия системы уменьшается ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), то растворимость вещества с ростом температуры должна уменьшаться.

Надежно предсказать растворимость какого-либо соединения очень сложно. Можно назвать в качестве важнейшего фактора, определяющего растворимость, притяжение между ионами в кристалле. Кристаллы, построенные из плотно упакованных небольших ионов, мало растворимы. Например, фторид, гидроксид магния хуже растворимы, чем нитрат и перхлорат.

С увеличением заряда ионов обычно растворимость уменьшается. Высокозарядные анионы ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) сильнее взаимодействуют с катионом, чем однозарядные анионы, поэтому фосфаты, карбонаты, например кальция, менее растворимы, чем нитраты и перхлораты.

Приведенные качественные закономерности относительно растворимости веществ носят общий характер. На растворимость веществ влияет так много факторов, что связать их в количественные закономерности пока не удастся.

Растворимость в количественном смысле определяется содержанием вещества в насыщенном растворе, где имеет место равновесие между раствором и веществом, которое осталось еще нерастворенным.

Содержание вещества в растворе может быть выражено в виде молярной концентрации, нормальной концентрации, доли (массовой, объемной, молярной) или моляльности.

В настоящее время термин «концентрация» применяется только в четырех случаях: отношение количества вещества, количества эквивалента растворенного вещества, массы, числа молекул компонента к объему всей системы дает соответственно молярную (моль/л), нормальную (моль/л), массовую (г/л) концентрации и концентрацию молекул (молекул/л). Эти величины являются размерными.

Молярная концентрация растворенного вещества В ( $C_B$ ) определяется как отношение количества вещества ( $n_B$ ) к объему раствора  $V$ :

$$C_B = n_B / V(\text{моль/л}).$$

Молярная концентрация эквивалента растворенного вещества В ( $C_{\text{эк}}(\text{В})$ ) представляет собой отношение количества вещества эквивалента  $n_{\text{эк}}(\text{В})$  к объему раствора:

$$C_{\text{эк}}(\text{В}) = n_{\text{эк}}(\text{В}) / V(\text{моль/л}).$$

Число молей эквивалента растворенного вещества, содержащееся в 1 л раствора, называют нормальной концентрацией (обозначение  $N$  или  $n$ ). Нормальным называют раствор, в 1 л которого содержится 1 моль эквивалента растворенного вещества.

Молярная концентрация эквивалента вещества  $B$  (нормальная концентрация) в конкретной реакции равна или в  $Z_B$  раз больше его молярной концентрации:

$$C_{\text{эк}}(B) = Z_B C(B),$$

где  $Z_B$  – число эквивалентов, содержащееся в формульной единице вещества  $B$  (эквивалентное число).

В остальных случаях говорят о массовой, объемной или молярной доле – отношении массы, объема или количества вещества компонента соответственно к массе, объему или количеству вещества всей системы, и термин «концентрация» в этом случае не употребляют. Долю выражают либо десятичной дробью, либо в процентах.

Используется в химии еще и величина, называемая моляльностью (не моляльная концентрация!), которая измеряется отношением количества растворенного вещества к массе растворителя (моль/кг).

Для пересчета объемных единиц концентрации в массовые, молярные доли или моляльность и наоборот нужно знать плотность раствора.

Для двухкомпонентной системы (для растворителя  $i = 1$ , для растворенного вещества  $i = 2$ ) введем обозначения:  $M_i$  – молярная масса;  $q_i$  – масса компонента в 100 г раствора, совпадающая с массовым процентом  $w_i$ ;  $N_i$  – молярная доля;  $n_i$  – число молей компонента;  $C$  – молярная концентрация;  $m$  – моляльность;  $\rho$  – плотность раствора.

Между указанными величинами существуют следующие соотношения:

$$\omega_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \cdot 100 (\%), \omega_2 = \frac{q_2}{q_1 + q_2} \cdot 100 (\%); \quad (1)$$

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{q_2 / M_2}{q_1 / M_1 + q_2 / M_2}; \quad (2)$$

$$m = \frac{q_2 \cdot 1000}{M_2(100 - q_2)} \quad (\text{моль/кг}); \quad (3)$$

$$C = \frac{q_2 \rho}{M_2(q_1 + q_2)} \cdot 1000 \text{ (моль/л)}. \quad (4)$$

Если раствор разбавляется растворителем, то при этом число молей растворенного вещества не изменяется. Если  $C$  – молярная концентрация раствора, а  $V$  – его объем в литрах, то число молей растворенного вещества равно

$$C \text{ (моль/л)} \cdot V \text{ (л)} = CV \text{ (молей)}.$$

Припишем индекс 1 концентрации и объему раствора до разбавления, а индекс 2 – после разбавления. Тогда

$$\text{число молей растворенного вещества} = C_1 V_1 = C_2 V_2. \quad (5)$$

Приведем методику расчетов при приготовлении растворов разбавлением исходных растворов с известной молярной концентрацией или с известным массовым содержанием вещества, а также методику пересчета одного способа выражения содержания вещества в растворе в другой.

**Пример 1.** До какого объема следует разбавить 5 мл 5 моль/л раствора соляной кислоты, чтобы его концентрация составила 0,1 моль/л?

*Решение.* Из соотношения (5) находим объем нового раствора

$$V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2} = \frac{5 \text{ моль/л} \cdot 5 \text{ мл}}{0,1 \text{ моль/л}} = 250 \text{ мл}.$$

Готовят новый раствор разбавлением водой 5 мл первоначального раствора до общего объема, равного 250 мл. Для приготовления подобных растворов используют мерную посуду.

**Пример 2.** Сколько миллилитров раствора серной кислоты, содержащего 98 % (мас.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и имеющего плотность  $\rho = 1,84$  г/мл, необходимо взять для приготовления 500 мл 0,25 моль/л раствора?

*Решение.* 1. Найдем число молей серной кислоты, необходимое для приготовления 500 мл 0,25 моль/л её раствора. Если в 1 л 0,25 моль/л раствора

содержится 0,25 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то в 500 мл должно содержаться 0,125 моль серной кислоты.

2. Для приготовления 500 мл раствора требуется 0,125 моль, или  
 $0,125 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 12,25 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. Найдем массу 98%-го раствора, в котором содержится 12,25 г серной кислоты:

в 100 г 98%-го раствора содержится 98 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
в  $x$  г 98%-го раствора содержится 12,25 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$$x = \frac{100 \cdot 12,25}{98} = 12,5 \text{ г } 98\text{-го раствора.}$$

4. По известной массе 98%-го раствора (12,5 г) и его плотности (1,84 г/мл) находим объем этого раствора

$$V = \frac{12,5 \text{ г}}{1,84 \text{ г/мл}} = 6,8 \text{ мл } 98\text{-го раствора.}$$

Следовательно, для приготовления 500 мл 0,125 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо взять 6,8 мл 98%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавить водой до объема 500 мл.

**Пример 3.** Вычислить, сколько миллилитров 80%-го (по массе) раствора серной кислоты необходимо взять для приготовления 1 л 10%-го раствора.

*Решение.* 1. Пользуясь справочными данными (П.6), находим, что для 80%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\rho = 1,732 \text{ г/мл}$ ; для 10%-го –  $\rho = 1,069 \text{ г/мл}$ .

2. Определим количество чистой серной кислоты, необходимое для приготовления 1 л 10%-го раствора. Масса 1 л 10%-го раствора составляет  $1000 \text{ мл} \cdot 1,069 \text{ г/мл} = 1069 \text{ г}$ ,

в 100 г 10%-го раствора содержится 10 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
в 1069 г 10%-го раствора содержится  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$$x = \frac{1069 \text{ г} \cdot 10 \text{ г}}{100 \text{ г}} = 106,9 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

3. Найдем массу 80%-го раствора, в котором содержится 106,9 г серной кислоты:

в 100 г 80%-го раствора содержится 80 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
в  $x$  г 80%-го раствора содержится 106,9 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

$$x = \frac{100 \text{ г} \cdot 106,9 \text{ г}}{80 \text{ г}} = 133,63 \text{ г 80\%-го раствора.}$$

4. Объем 133,63 г 80%-го раствора серной кислоты составит

$$V = \frac{133,63 \text{ г}}{1,732 \text{ г/мл}} = 77,2 \text{ мл.}$$

Для приготовления 1 л 10%-го раствора 77,2 мл 80%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавляют дистиллированной водой до объема, равного 1 л.

**Пример 4.** Раствор карбоната калия содержит 24 % (мас.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и при 20°C имеет плотность  $\rho = 1,232$  г/мл. Вычислить молярную концентрацию раствора  $C$  (моль/л); его моляльность  $m$  (моль/кг) и молярную долю  $N_2$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  в растворе.

*Решение.* 1. Для нахождения числа молей растворенного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (молярная масса составляет 138,2 г/моль) в литре раствора рассчитываем:

а) массу 1 л раствора:  $m_p = 1000 \cdot 1,232 = 1232$  г;

б) содержание (г)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в этом растворе:

в 100 г раствора содержится 24 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

в 1232 г раствора содержится  $x$  г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

$$x = \frac{1232 \text{ г} \cdot 24 \text{ г}}{100 \text{ г}} = 295,68 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3;$$

в) число молей  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 1 л рассматриваемого раствора, т.е. находим молярную концентрацию раствора

$$C = \frac{295,68}{138,2} = 2,14 \text{ моль/л.}$$

2. Для нахождения моляльности рассчитываем:

а) число г растворенного вещества в 1000 г растворителя:

в 76 г  $\text{H}_2\text{O}$  растворено 24 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

в 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  растворено  $x$  г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,

$$x = \frac{24 \cdot 1000}{76} = 315,79 \text{ г } K_2CO_3;$$

б) число молей  $K_2CO_3$ , приходящееся на 1000 г воды, т.е. моляльность

$$m = \frac{315,79}{138,2} = 2,285 \text{ моль/кг.}$$

3. Поскольку в 100 г раствора имеется 24 г  $K_2CO_3$  (или 24/138,2 моль) и 76 г  $H_2O$  (или 76/18,02 моль), то молярная доля  $K_2CO_3$  составит

$$N_2 = \frac{24/138,2}{24/138,2 + 76/18,02} = 0,0395.$$

## 5.2. Семинар 5. Свойства разбавленных растворов

1. Раствор как фаза переменного состава. Диаграмма состояния воды.
2. Явление осмоса, осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов. Закон Вант-Гоффа.
3. Давление пара разбавленных растворов неэлектролитов. Законы Рауля.
4. Температуры кипения и кристаллизации разбавленных растворов неэлектролитов. Законы Рауля.
5. Отклонения разбавленных растворов электролитов от законов Вант-Гоффа и Рауля. Понятие об изотоническом коэффициенте.

### Вопросы и задания

1. Подчиняются ли растворы закону постоянства состава? Привести доказательства.
2. Привести примеры природных осмотических явлений.
3. Почему клубника, посыпанная сахаром, дает сок?
4. Что такое эвтектические смеси, азеотропные смеси? Привести примеры.
5. На чем основано действие охлаждающих смесей? Привести примеры.
6. Какую цель преследуют, посыпая снег на тротуаре солью? Дать объяснения.



7. Почему одни кристаллогидраты ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) на воздухе выветриваются, а другие ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – расплываются?

8. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 0,66 г мочевины, равно 836 мм рт. ст. (111457,5 Па) при 33°C. Вычислить молекулярную массу мочевины.

9. Над раствором, содержащим 5,59 г маннозы  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$  в 180 г воды, при 80°C давление пара составляет 354 мм рт. ст. (47196,1 Па), а давление пара воды при этой же температуре – 355,1 мм рт. ст. (47342,8 Па). Вычислить молекулярную массу маннозы.

10. При какой температуре будет замерзать раствор, содержащий 30% (мас.) этилового спирта?

11. Степень диссоциации хлорида кальция в растворе, содержащем 0,666 г  $\text{CaCl}_2$  в 125 г воды, равна 75%. Вычислить температуру замерзания раствора.

#### *Литература к семинару*

1. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 53–167.

2. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 155–167.

3. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 407–413.

4. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 424–433.

5. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Ч. 2. С. 367–418.

6. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Ч. 2. С. 119–155.

7. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 275–290.

8. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 144–152.

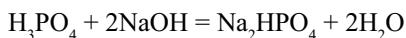
### 5.3. Подготовка к лабораторной работе № 5

1. Какая посуда используется для приготовления растворов заданной молярной и нормальной концентраций?

2. Как приготовить по одному литру одномолярного и 5%-го (по массе,  $\rho = 1,033 \text{ г/см}^3$ ) растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , исходя из 96%-го раствора кислоты с плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ ?

3. К какому количеству воды нужно прибавить  $100 \text{ г}$  50%-го (по массе) раствора  $\text{HNO}_3$ , имеющего плотность  $1,316 \text{ г/см}^3$ , чтобы приготовить одномолярный раствор ее?

4. Реакция между растворами фосфорной кислоты и гидроксида натрия протекает по уравнению



Чему равна нормальная концентрация раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , если его молярная концентрация  $0,3 \text{ моль/л}$ ?

5. Плотность водного раствора, содержащего  $8 \text{ г}$   $\text{NaCl}$  в  $100 \text{ г}$  раствора, составляет  $1,054 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать молярную концентрацию раствора, его моляльность и молярную долю  $\text{NaCl}$ .

6. Плотность 60%-го (по массе) раствора фосфорной кислоты равна  $1,426 \text{ г/см}^3$ . Какова молярная концентрация фосфорной кислоты, моляльность раствора и молярная доля  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в растворе?

7. Какой объем децинормального раствора  $\text{NaOH}$  необходим для нейтрализации  $25 \text{ мл}$  децинормального раствора  $\text{HCl}$ ;  $25 \text{ мл}$  децимолярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

8. Записать математическое соотношение между нормальными концентрациями  $N_i$  и объемами  $V_i$  реагирующих растворов. На чем основано это соотношение?

### 5.4. Лабораторная работа № 5. Приготовление растворов с заданным содержанием растворенного вещества

Выполнение данной работы помогает овладеть методикой приготовления рабочих растворов из имеющихся в лаборатории концентрированных растворов кислот и гидроксида аммония, твердых веществ, приучает к обращению с мерной посудой, позволяет овладеть расчетами содержания вещества в растворе.

1. Приготовление раствора определенной молярной концентрации. Получить у преподавателя индивидуальное задание, например приготовить 200 мл 0,3 моль/л раствора соляной кислоты из имеющегося в лаборатории концентрированного раствора  $\text{HCl}$ . Для этого под тягой в цилиндр налить (примерно  $\frac{3}{4}$  объема цилиндра) концентрированный раствор  $\text{HCl}$ , осторожно погрузить ареометр со шкалой 1,00–1,20 в раствор кислоты, следя за тем, чтобы ареометр плавал в жидкости (рис. 37).

Если шкала взятого ареометра не подходит (находится выше или ниже уровня кислоты в цилиндре), то необходимо взять ареометр с другой шкалой. После измерения плотности раствора ареометр необходимо промыть водой, осушить фильтром и поместить в коробку.

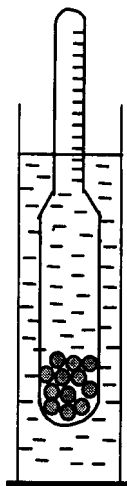


Рис. 37. Определение плотности жидкости с помощью ареометра

Пользуясь справочными таблицами (см. П.6), по величине определенной ареометром плотности найти массовое содержание  $\text{HCl}$  во взятом растворе. Рассчитать, какой объем концентрированного раствора  $\text{HCl}$  необходимо взять для приготовления 200 мл 0,3 моль/л раствора кислоты. После этого в мерную колбу на 200 мл налить до половины ее объема дистиллированной воды. С помощью небольшого мерного цилиндра (или пипетки с грушей) отмерить необходимый объем концентрированного раствора  $\text{HCl}$  и через воронку вылить его в колбу; тщательно обмыть воронку водой из промывалки. Раствор перемешать, охладить до комнатной температуры, довести уровень жидкости до метки, добавляя в конце воду по каплям из промывалки. Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор. Измерить ареометром плотность полученного раствора, по справочным таблицам найти содержание (в %)  $\text{HCl}$  в приготовленном растворе. С помощью уравнения (4) рассчитать молярную концентрацию полученного раствора, объяснить отклонения от заданного значения (0,3 моль/л).

Таким образом, приготовленный раствор имеет не точно указанную концентрацию. Уточнить ее можно, титруя раствор  $\text{HCl}$  0,3 моль/л раствором  $\text{NaOH}$ , предварительно приготовленным из насыщенного раствора  $\text{NaOH}$  (отсутствует ион  $\text{CO}_3^{2-}$ ) и оттитрованным стандартным раствором кислоты.

В коническую колбу емкостью 100 мл отмерить пипеткой 10 мл приготовленного раствора  $\text{HCl}$  и прилить 2–3 капли индикатора фенолфталеина.

Раствор щелочи из бюретки приливать к кислоте небольшими порциями, непрерывно помешивая раствор. Конец титрования определяется по появлению едва заметной, не исчезающей в течение 30 с малиновой окраски (окраску сравнить с окраской холостого опыта, содержащего 110 мл воды, 2–3 капли индикатора и одну каплю раствора щелочи). Отметить показания бюретки с точностью до 0,05 мл, прибавить еще одну каплю раствора щелочи. Появление устойчивой заметной окраски указывает, что последняя капля NaOH оказалась избыточной. Титрование повторить 2–3 раза, беря вновь по 10 мл раствора кислоты. Взять среднее значение объема щелочи и, используя соотношение

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}$$

( $N$  – нормальные концентрации HCl и NaOH, совпадающие с их молярными концентрациями), рассчитать молярную концентрацию полученного раствора HCl.

Исходя из уточненной концентрации  $C$  и плотности  $\rho$  приготовленного раствора HCl, рассчитать моляльность раствора и молярную долю HCl в нем.

2. Приготовление раствора с определенным массовым содержанием растворенного вещества. Получить у преподавателя индивидуальное задание, например приготовить 150 г раствора NaCl, содержащего 2,5% (мас.) соли. Рассчитать, какое количество соли и воды нужно взять для приготовления такого раствора. На теххимических весах с точностью до 0,01 г определить массу часового стекла (или кальки) и взвесить на нем вычисленное количество соли. Отмерить цилиндром необходимый объем дистиллированной воды, навеску соли перенести в стакан на 200 мл, смывая соль с часового стекла водой из цилиндра, оставшуюся в цилиндре воду по стеклянной палочке перелить в стакан. Определить плотность приготовленного раствора с помощью ареометра. Используя полученное значение плотности, по таблицам в справочнике найти массовое содержание соли в растворе, установить величину расхождения с заданным содержанием соли, рассчитать абсолютную и относительную ошибки.

Исходя из содержания NaCl (мас.%) и плотности раствора, рассчитать молярную концентрацию приготовленного раствора, его моляльность и молярную долю NaCl в растворе.

### 5.5. Подготовка к лабораторной работе № 6

1. Как влияет на растворимость в воде газов, жидкостей и твердых веществ:

а) увеличение температуры;

б) увеличение давления?

Указать характер изменения термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии) при растворении в воде твердых и газообразных веществ:

$$T_B \rightleftharpoons T_{B_{p-p}},$$

$$\Gamma \rightleftharpoons \Gamma_{p-p}.$$

2. Что произойдет с насыщенным, пересыщенным и ненасыщенным растворами тиосульфата натрия при внесении в каждый из них небольшого количества кристаллов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ?

3. Прокомментировать эмпирическое правило «Подобное растворяется в подобном».

4. Как различаются жидкости по их взаимной растворимости? Что такое критическая температура взаимной растворимости жидкостей?

5. Привести примеры солей, растворимость которых увеличивается и уменьшается соответственно с ростом температуры. Какую зависимость часто можно отметить между знаком энтальпии растворения твердого вещества и изменением его растворимости с ростом температуры? Что называется энтальпией растворения вещества?

6. Объяснить различие растворимости  $L$  электролитов в воде и этаноле (растворимость приведена в г соли на 100 г растворителя,  $t = 18^\circ\text{C}$ ):

Вещество	NaCl	KCl	NaBr	KBr
$L_{\text{H}_2\text{O}}$	35,90	33,00	88,80	65,90
$L_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	0,070	0,008	2,300	0,140

7. Будет ли наблюдаться разница в энтальпиях растворения кристаллогидрата и безводной соли? Дать объяснения.

8. При растворении в 80 г воды 32 г безводного сульфата меди изменение энтальпии  $\Delta H = -13,2$  кДж, а при растворении 50 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в том же количестве воды  $\Delta H = 2,34$  кДж. Определить энтальпию гидратации сернокислой меди.

9. При растворении 10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 243 г воды температура последней понизилась на 3°C. Определить энтальпию растворения хлорида аммония, принимая удельную теплоемкость раствора равной 4 Дж/град·г.

10. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при 80°C раствора, если охладить его до 10°C? При 80°C в 100 г воды растворяется 40 г соли, а при 10°C – 5 г.

### **5.6. Лабораторная работа № 6. Растворимость веществ в воде. Влияние температуры на растворимость твердых веществ**

1. Влияние температуры на растворимость квасцов. В пробирку с 3 мл воды внести около 2 г алюмокалиевых квасцов. Растворяются ли квасцы в этом количестве воды при комнатной температуре? Нагреть содержимое пробирки до кипения. Что наблюдается? Дать раствору остыть. Что происходит при этом? Как изменяется растворимость квасцов с изменением температуры? На основании этих опытов сделать вывод о знаке энтальпии растворения  $\Delta H_{\text{раст}}$  алюмокалиевых квасцов.

2. Влияние температуры и растворителя на растворимость хлорида натрия. Убедиться, что 2 г  $\text{NaCl}$  при комнатной температуре не растворяются в 3 мл воды. Растворить соль при нагревании, слить прозрачный горячий раствор в сухую пробирку. Что наблюдается при охлаждении раствора? Объяснить наблюдаемые явления. К насыщенному при комнатной температуре раствору хлорида натрия в пробирке прилить спирт. Объяснить, с чем связано выделение кристаллов соли из насыщенного водного раствора при добавлении спирта.

3. Влияние температуры на растворимость ацетата кальция. Получить насыщенный при комнатной температуре раствор ацетата кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (около половины пробирки), отфильтровать или отцентрифугировать раствор. Прозрачный маточный раствор в пробирке опустить в стакан с кипящей водой. Наблюдать выпадение кристаллов. Затем перенести пробирку в стакан с холодной водой. Что наблюдается? На основании выполненных опытов сделать вывод о знаке энтальпии растворения  $\Delta H_{\text{раст}}$  ацетата кальция.

Познакомиться с растворимостью алюмокалиевых квасцов, хлорида натрия, ацетата кальция (П.1), начертить кривые растворимости солей, отложив по оси абсцисс температуру, а по оси ординат – содержание соли в мас.%. Объяснить тот факт, что с ростом температуры растворимость одних веществ увеличивается, а других – уменьшается.

4. Получение пересыщенного раствора тиосульфата натрия. Пробирку с 1 мл воды опустить в стакан с горячей водой, внести в нее 4 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . После растворения соли закрыть пробирку комочком ваты, охладить раствор, не встряхивая, до комнатной температуры. В охлажденный раствор бросить кристаллик тиосульфата натрия и, поместив пробирку на темном фоне, наблюдать происходящее при этом явление. Отметить тепловой эффект в системе, дать объяснения.

5. Определение растворимости бихромата калия при разных температурах (работа выполняется группой студентов). Пользуясь данными по растворимости соли (П.1), рассчитать количество  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимое для насыщения 10 мл дистиллированной воды при заданной температуре (температура указывается преподавателем). Взять 10% избытка от рассчитанного количества  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Взвешенное на технoхимических весах количество соли поместить в колбу емкостью 50 мл, прилить туда 10 мл дистиллированной воды, закрыть колбу пробкой, поместить ее в термостат, имеющий температуру опыта, периодически встряхивать колбу.

После 30-минутного термостатирования с перемешиванием дать раствору отстояться в термостате до тех пор, пока кристаллы соли не осядут на дно колбы и раствор не станет прозрачным. Вынув колбу из термостата, быстро слить насыщенный раствор в фарфоровую чашку, взвешенную с точностью до 0,01 г, следя за тем, чтобы кристаллы не попали в чашку.

Взвесить чашку с раствором, упарить раствор досуха на водяной бане, чашку с веществом поместить в сушильный шкаф и выдержать при 120°C в течение 30 мин. После этого охладить чашку с солью в эксикаторе до комнатной температуры и взвесить. Повторить операцию высушивания при 120°C и снова взвесить чашку с солью. Определение следует считать законченным, если результаты двух последовательных взвешиваний будут отличаться друг от друга не более чем на  $\pm 0,01$  г.

Результаты измерений записать следующим образом:

температура насыщенного раствора, °C;

масса пустой фарфоровой чашки, г;

масса фарфоровой чашки с раствором, г;

масса раствора, г;

масса фарфоровой чашки с сухой солью, г:

– первое взвешивание;

– второе взвешивание;

количество  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  во взятом растворе, г.

На основании полученных данных вычислить содержание  $K_2Cr_2O_7$  в 100 г раствора (мас. %) при заданной температуре, сравнить с табличными данными (П.1), вычислить ошибку. Используя данные по растворимости  $K_2Cr_2O_7$  при разных температурах, полученные группой студентов, начертить кривую растворимости соли, отложив по оси абсцисс температуру, а по оси ординат – содержание (мас. %)  $K_2Cr_2O_7$  в насыщенном растворе. Полученные результаты сравнить со справочными (П.1).

### 5.7. Дополнительные опыты

1. Взаимная растворимость глицерина и воды. В пробирку налить около 2 мл глицерина. Сверху осторожно по стенке пробирки прилить 2 мл воды. Отметить образование двух слоев жидкости. Что наблюдается после перемешивания? Какой взаимной растворимостью обладают вода и глицерин?

2. Взаимная растворимость воды и эфира. В маленькую делительную воронку налить приблизительно равные объемы (5 мл) воды и эфира. *Помнить об огнеопасности эфира, горелку или спиртовку на столе не зажигать!* Закрыв делительную воронку пробкой, взболтать смесь и дать отстояться. Что при этом наблюдается? Открыв пробку, через нижний кран отделить водный слой от эфирного. Присутствие воды в эфире обнаружить при помощи обезвоженного сульфата меди. Для обнаружения эфира в воде получить насыщенные растворы йода в чистой воде и в водной фракции после отделения ее от эфирного слоя. Сравнить окраску насыщенных растворов йода, сделать вывод о растворимости эфира в воде. Какой взаимной растворимостью обладают вода и эфир?

3. Определение растворимости воздуха в воде. Колбу 1 емкостью примерно 300 мл и газоотводную трубку 2 (рис. 38) заполнить водопроводной водой так, чтобы в них не осталось ни одного пузырька воздуха. Отводная трубка не должна выступать из нижнего отверстия пробки. Колбу необходимо закрыть и укрепить в штативе. На свободный конец газоотводной трубки, погруженной в кристаллизатор с водой 4, надеть градуированную пробирку 3, наполненную водой, и закрепить в штативе.

Измерить и записать температуру воды, атмосферное давление. Нагреть воду до кипения и кипятить до полного удаления из нее воздуха (5–8 мин). Когда газ перестанет выделяться, вынуть газоотводную трубку из воды, охладить пробирку с собранным газом до температуры воды, которая была



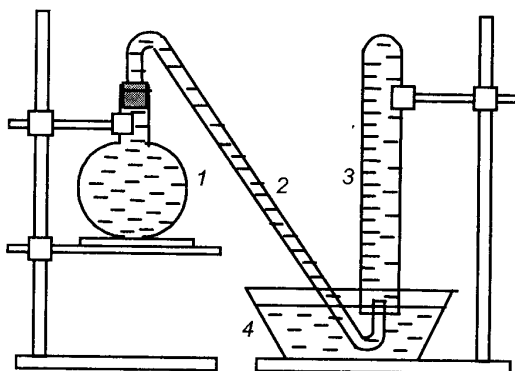


Рис. 38. Прибор для определения растворимости воздуха в воде

взята для опыта. Привести давление газа в пробирке к атмосферному, отметить уровень воды резиновым кольцом и измерить объем, занимаемый выделившимся газом, с помощью воды и маленького цилиндра; измерить так же объем колбы с присоединенной к ней газоотводной трубкой. Результаты записать в журнал.

Объем воды в колбе и трубке, мл	Объем выделив- шегося газа, мл	$P_{\text{атм}}$ , мм рт. ст.	Темпе- ратура, °C	Давление водяного пара, мм рт. ст.

Пользуясь приведенными ниже (табл. 10) значениями давления водяных паров при температуре опыта, объема выделившегося газа  $V$ , атмосферного давления  $P_{\text{атм}}$ , рассчитать парциальное давление воздуха  $P_{\text{воз}}$ , выделенного из воды, объем этого воздуха  $V_{\text{воз}}$ , используя уравнения:

$$V_{\text{воз}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = V;$$

$$P_{\text{воз}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{атм}};$$

$$V_{\text{воз}} \cdot P_{\text{воз}} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot P_{\text{атм}}.$$

Таблица 10

Давление насыщенного водяного пара (мм рт. ст.),  
находящегося в равновесии с водой при разных температурах (°C)

Единицы градусов										
Десятки градусов	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4,579	4,926	5,294	5,685	6,101	6,543	7,013	7,513	8,045	8,509
10	9,209	9,844	10,518	11,231	11,987	12,788	13,634	14,530	15,477	16,477
20	17,535	18,650	19,827	21,068	22,377	23,756	25,209	26,739	28,349	30,049
30	31,824	33,695	35,663	37,729	39,898	42,175	44,563	47,067	49,692	52,442
40	55,324	58,340	61,500	64,800	68,260	71,880	75,650	79,600	83,710	88,020
50	92,510	97,200	102,09	107,20	112,51	118,04	123,80	129,82	136,08	142,60
60	149,38	156,43	163,77	171,38	179,31	187,54	196,09	204,96	214,17	223,73

Рассчитанный объем  $V_{\text{воз}}$  привести к нормальным условиям, пересчитать на объем растворителя, равный 1 л, и полученный результат сравнить с приведенными в табл. 11 данными.

Таблица 11

Коэффициент абсорбции ( $\alpha$ ) воздуха в воде при различных температурах

°C	0	10	11	12	13	14
$\alpha$	0,0292	0,0228	0,0223	0,0219	0,0214	0,0210
°C	15	16	17	18	19	20
$\alpha$	0,0205	0,0201	0,0197	0,0194	0,0190	0,0187

Указать состав газа, выделившегося из воды.

### 5.8. Задания для самостоятельной работы

1. Сколько миллилитров воды необходимо добавить к 200 мл 5 моль/л раствора  $\text{HNO}_3$  для получения 2 моль/л раствора  $\text{HNO}_3$ ?

2. Какова молярная концентрация серной кислоты в растворе, полученном смешением 25,0 мл 0,4 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50,0 мл 0,85 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

3. Какой объем 1,53 моль/л раствора серной кислоты следует разбавить водой для получения 25 мл 0,05 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?

4. Вычислить молярную концентрацию раствора, содержащего 0,0156 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в 245 мл раствора.

5. Растворимость атмосферного азота, который содержит 98,8%  $\text{N}_2$  и 1,2% Ar, в воде при 0°C равна 23,54 мл/л, а растворимость кислорода при тех же условиях равна 48,89 мл/л. В воздухе содержится 79%  $\text{N}_2$  и 21%  $\text{O}_2$  по объему. Какой состав имеет растворенный в воде воздух?

6. Почему растворимость свежесажженных и постоявших в растворах осадков различна?

7. Раствор, содержащий 0,401 г салициловой кислоты в 10,6 г этанола, кипит при температуре на 0,337°C выше, чем температура кипения этанола. Вычислить молекулярную массу салициловой кислоты. Эбулиоскопическая константа спирта  $E = 1,22$  град·кг/моль.

8. Суммарная концентрация всех ионов в морской воде составляет примерно 1,12 моль/л. Вычислить осмотическое давление морской воды при 0°C.

9. Чему равно осмотическое давление 0,1 моль/л раствора KCl при 20°C, если изотонический коэффициент раствора равен 1,92? Какое давление следует оказать на такой раствор для его опреснения по методу обратного осмоса?

10. Добавление спирта к воде понижает точку замерзания последней, но в то же время понижает и точку кипения воды. Объяснить это явление.

11. Определить осмотическое давление раствора, содержащего 17,5 г сахара  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  в 150 мл раствора при 17°C.

12. Объяснить, почему салат, заправленный солью и уксусом, уже через несколько часов теряет свой вид.

13. Осмотическое давление раствора, содержащего 0,2 г гемоглобина в 20 мл при 25°C, составляет 2,88 мм рт. ст. Вычислить молекулярную массу гемоглобина.

14. Какова температура замерзания и кипения раствора глюкозы, содержащего 3 г  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  в 100 мл воды?

15. Какое из коллигативных свойств растворов целесообразнее использовать для определения молекулярной массы веществ?

16. При растворении 145 мг белка в 10 мл воды при 25°C возникает осмотическое давление 0,00989 атм. Определить молекулярную массу этого белка.

17. Вычислить температуру кипения и затвердевания раствора, содержащего 100 г этиленгликоля ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) и 900 г воды.

18. Среднее осмотическое давление крови при 25°C равно 7,7 атм. Какую концентрацию глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) имеет раствор, изотонический крови?

19. Уксусная кислота растворяется в воде, бензоле, тетрахлориде углерода. Объяснить причину ее растворения в веществах различной природы.

## Тема 6

# РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

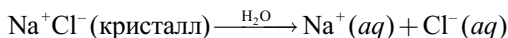
### 6.1. Теоретическая часть

Вещества, растворы и расплавы которых содержат ионы и проводят электрический ток, называются *электролитами*.

Поведение электролитов в растворах описывает теория электролитической диссоциации, основные положения которой указаны ниже.

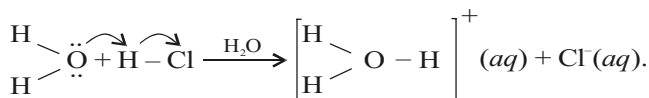
1. Под действием полярных растворителей ионные кристаллы или полярные молекулы веществ распадаются на ионы. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*. Ионы в растворах могут образовываться следующими способами.

Если электролитами являются ионные соединения, то положительные и отрицательные ионы существуют в кристалле еще до его растворения. Растворители с большой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , в частности вода ( $\epsilon = 80$ ), разрушая кристаллическую решетку, создают в растворе ионы противоположных зарядов. Эти ионы гидратируются молекулами растворителя:



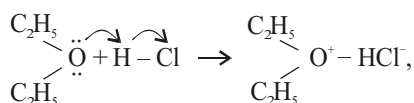
Такое действие растворителя тем сильнее, чем больше величина его диэлектрической проницаемости.

Если соединения образованы полярной ковалентной связью, как в случае  $\text{HCl}$ , то они до попадания в растворитель ионов не содержат. Полярные растворители сначала ионизируют ковалентные соединения, а затем образовавшиеся ионные пары диссоциируют на свободные ионы, гидратированные молекулами воды:



Указанная ионизация ковалентной связи  $\text{H}-\text{Cl}$  – химическая реакция между кислотой и донором электронов – растворителем.

Растворитель с низкой величиной диэлектрической проницаемости (например, диэтиловый эфир) вызывает процесс ионизации ковалентной молекулы с образованием ионной пары



но не может вызвать диссоциацию ковалентных молекул. Растворы, содержащие ионные пары, электрического тока не проводят.

2. Вещества, которые при растворении под действием молекул полярного растворителя полностью диссоциируют на ионы, называются сильными электролитами ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.). В водных растворах сильных электролитов экспериментальным путем не обнаружены молекулы.

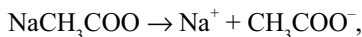
Вещества, которые при растворении только частично диссоциируют на ионы, называются слабыми электролитами ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCN}$  и др.). Так, эксперимент показывает, что только небольшая часть растворенной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  диссоциирует на ионы.

Силу электролитов характеризуют степенью и константой диссоциации.

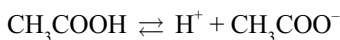
Для слабых электролитов степень диссоциации  $\alpha < 1$ , а для сильных электролитов  $\alpha_{\text{каж}} \approx 1$ . У сильных электролитов значительны межйонные взаимодействия, поскольку высока концентрация ионов в растворе. Образование ионных пар в растворах сильных электролитов воспринимается на опыте как отсутствие их полной диссоциации, поэтому используется понятие кажущейся степени диссоциации.

Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации, температуры, присутствия одноименного иона. Например, в 0,1 моль/л растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCN}$  степень диссоциации равна соответственно 92; 0,17; 0,01% (для сравнения силы разных электролитов используют величины  $\alpha$  для растворов одинаковой концентрации).

Введение одноименного иона в раствор подавляет диссоциацию слабого электролита. Так, при внесении в раствор уксусной кислоты ацетата натрия, полностью диссоциирующего на ионы



равновесие диссоциации уксусной кислоты

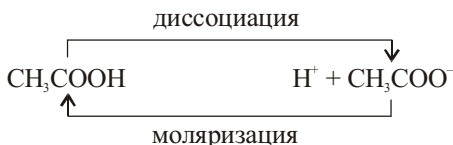


смещается влево, степень ее диссоциации уменьшается. Например, если в 0,01 моль/л растворе уксусной кислоты увеличивать концентрацию ацетата натрия (NaAc), то степень диссоциации кислоты  $\alpha$  уменьшается:

$C_{\text{NaAc}}, \text{ моль/л}$	pH	$\alpha_{\text{HAc}}, \%$
0,000	3,4	4,1
0,001	3,8	1,5
0,002	4,1	0,84
0,005	4,5	0,35
0,010	4,8	0,18
0,020	5,1	0,09

Для сравнения силы электролитов чаще пользуются табулированными значениями констант равновесия диссоциации электролитов (П. 7), которые зависят от температуры и ионной силы раствора.

3. Диссоциация электролита в растворе – процесс обратимый. Процесс, обратный диссоциации, называется *моляризацией*. Например, для уксусной кислоты можно записать

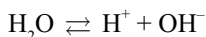


В растворах сильных электролитов процесс моляризации не приводит к образованию молекул. Возникающие здесь электронейтральные пары могут быть названы молекулами лишь условно.

Между концентрациями недиссоциированных молекул слабого электролита и свободных гидратированных ионов в растворе устанавливается определенное, в каждом конкретном случае свое, количественное соотношение, которое характеризуется константой равновесия  $K$ . Понятие константы равновесия лишено смысла для сильных электролитов ввиду почти полной необратимости процесса их диссоциации.

Рассмотрим некоторые равновесия диссоциации (моляризации) в растворах слабых электролитов, записав для этих процессов выражения закона действующих масс.

Процесс диссоциации воды



характеризуется константой равновесия

$$K'_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}.$$

Умножив постоянную величину

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,6 \text{ моль/л}$$

на  $K'_d$ , получаем новую константу

$$K_w = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (для } 22^\circ\text{C)}.$$

Величина  $K_w$  называется ионным произведением воды или ее константой ионизации. В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксидных ионов одинаковы, т.е.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Громоздкие степенные выражения в концентрациях ионов удобнее заменить логарифмическими выражениями



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

и пользоваться шкалой водородного показателя pH.

Поскольку

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14},$$

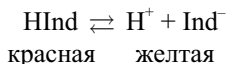
то

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

В кислых растворах  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л, поэтому их  $\text{pH} < 7$ . Используя постоянство ионного произведения воды, можно определить концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов из выражения

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

Среду раствора pH удобно оценивать с помощью индикатора, представляющего собой слабую кислоту или слабое основание. Так, краситель метиловый оранжевый является слабой кислотой, имеющей красную окраску в неионизированной форме и желтую – в ионизированной:



Добавление метилового оранжевого в раствор кислоты смещает равновесие его диссоциации влево, и индикатор сообщает кислому раствору красную окраску. В щелочном растворе равновесие диссоциации индикатора сдвинуто вправо и раствор имеет желтую окраску.

Для равновесия диссоциации индикатора константа равновесия кислотной диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]},$$

откуда можно записать

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

или

$$\lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{pH} - \text{p}K_a$$

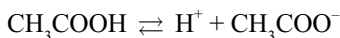
( $\text{p}K_a$  – отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты).

Поскольку для метилового оранжевого  $\text{p}K_a = 3,8$ , то это означает, что при  $\text{pH} = 3,8$  концентрации нейтральной и диссоциированной форм индикатора в растворе равны. Человеческий глаз чувствителен к изменению окраски при отличии концентраций окрашенных форм приблизительно в 100 раз, т.е. к изменению pH на две единицы. Следовательно, у метилового оранжевого изменение окраски происходит в интервале pH 2,8–4,5, при pH ниже 2,8 раствор, содержащий индикатор, имеет красную окраску, и при pH выше 4,5 – желтую.

В лабораторной работе по гидролизу солей приведены характеристики наиболее часто употребляемых кислотно-основных индикаторов.

По теории Бренстеда–Лаури кислотой является вещество, способное давать протоны, а вещества, способные присоединять протоны, являются основаниями. Так, HCl легко теряет протоны, и поэтому является сильной кислотой; ион  $\text{Cl}^-$  обладает слабым сродством к протону, поэтому ион хлора – слабое сопряженное основание. В отличие от HCl цианистоводородная кислота HCN – очень слабая кислота, а сопряженное этой кислоте основание  $\text{CN}^-$  является сильным основанием, так как обладает большим сродством к  $\text{H}^+$ .

Для процесса диссоциации слабой кислоты, например уксусной,



выражение закона действующих масс имеет вид

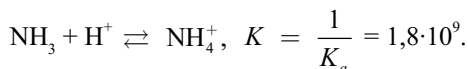
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

где  $K_a$  – константа равновесия диссоциации кислоты.

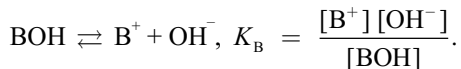
С точки зрения теории Бренстеда – Лаури ион аммония  $\text{NH}_4^+$  является сопряженной кислотой основания  $\text{NH}_3$ , т.е. реакцию аммиака с протоном можно рассматривать как диссоциацию кислоты:



или



Но в химии укоренилась теория Аррениуса, по которой основания являются веществами, дающими в раствор ионы  $\text{OH}^-$ . Это справедливо для сильных оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Для оснований  $\text{BOH}$  ( $\text{B}$  – чаще всего ион металла) Аррениус ввел константу диссоциации  $K_b$ :



Поскольку в  $\text{NH}_3$  нет групп  $\text{OH}$ , пришлось предположить, что слабым основанием в растворе аммиака является промежуточный комплекс аммиака с водой:

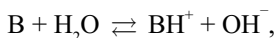


$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5},$$

хотя нет доказательств существования  $\text{NH}_4\text{OH}$  в растворе как реального соединения.

В соответствии с теорией Аррениуса чаще всего пользуются константой диссоциации  $K_b$  для слабых оснований (аммиак, органические азотсодержащие соединения), чем константами диссоциации  $K_a$  сопряженных им кислот.

Правильно для слабых оснований  $\text{B}$  (аммиак  $\text{NH}_3$ , пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , триметиламин  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  и др.) равновесие диссоциации описывать уравнением



где  $\text{BH}^+$  представляет собой кислоту, сопряженную основанию В. Выражение для константы указанного равновесия имеет вид

$$K_{\text{B}} = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}.$$

В таблице (П. 7) приведены константы диссоциации некоторых кислот ( $K_a$ ) и слабых оснований ( $K_{\text{B}}$ ), называемые просто константами диссоциации.

Сравнение большого числа теорий кислот и оснований (Бренстеда – Лоури, Льюиса, Усановича, Пирсона) позволяет выявить их сходство. Указанные теории определяют кислоту как вещество, отдающее положительно заряженную частицу ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) или принимающее отрицательно заряженную частицу ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , пару электронов). Основание – вещество, отдающее отрицательно заряженные частицы (пару электронов, анион растворителя) или принимающее положительно заряженные частицы ( $\text{H}^+$ ).

С указанных позиций к кислотно-основным взаимодействиям можно отнести следующие реакции:

Кислота	Основание	Продукт реакции	Признак реакции
HCl	:NH <sub>3</sub>	[NH <sub>4</sub> Cl]	Перенос протона
Ag <sup>+</sup>	Γ	[AgI]	Образование соли
Cu <sup>2+</sup>	4(:NH <sub>3</sub> )	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	Образование катионного комплекса
SnCl <sub>4</sub>	2Cl <sup>−</sup>	[SnCl <sub>6</sub> ] <sup>2−</sup>	Образование анионного комплекса
BF <sub>3</sub>	:NH <sub>3</sub>	[F <sub>3</sub> BNH <sub>3</sub> ]	Образование насыщенной молекулы
Ni	4(:CO)	[Ni(CO) <sub>4</sub> ]	Образование π-комплекса
O=C=O	OH <sup>−</sup>	O=C–O–	Образование гидроксаниона
Fe <sup>3+</sup>	OH <sup>−</sup>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ [\text{FeOH}]^{2+} \end{array}$	Образование гидроксокатиона

Кислотно-основные свойства соединений в полярном растворителе могут быть удовлетворительно объяснены на основе электростатических, поляризационных представлений. Рассмотрим это на конкретных примерах.

В бинарных протонных кислотах H<sub>н</sub>Э ионизация протона осуществляется за счет разрыва связи Н–Э под действием полярных молекул воды, и ос-

новным фактором, определяющим различие в силе кислот, является изменение энтальпии ионизации при переходе от одной кислоты к другой. Так, для процесса ионизации галогеноводородных кислот в воде



термодинамические и кислотные характеристики таковы:

	H <sup>+</sup>	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^0$ , кДж/моль		-8,4	-62,7	-66,9	-62,7
$\Delta S^0$ , Дж/(К·моль)		-87,8	-54,3	-37,6	-12,5
$\Delta G^0$ , кДж/моль		17,9	-41,3	-54,3	-58,5
pK		3,14	-7,4	-9,5	-10,0

Из значений  $\Delta H^0$  видно, что связь H–F в водном растворе разорвать значительно труднее, чем в случае других кислот, поэтому плавиковая кислота слабее других галогеноводородных кислот. Приведенные термодинамические данные могут быть интерпретированы с помощью других подходов. Так, кислота H<sub>n</sub>Э тем слабее, чем сильнее выражено поляризующее действие аниона Э<sup>n-</sup>, которое приводит к уменьшению полярности связи H–Э. Из галогенид-ионов фторид-ион обладает наибольшим поляризующим действием, и это проявляется в следующем изменении силы кислот по ряду HF < HCl < HBr < HI. Уменьшению силы фтористоводородной кислоты способствуют также наиболее прочные водородные связи.

Зависимость силы кислоты H<sub>n</sub>Э от размера иона Э<sup>n-</sup>, степени окисления элемента (СОЭ) или эффективного заряда атома элемента удовлетворительно объясняется на основе электростатических представлений, которые можно применить для рассмотрения приведенных ниже данных.

СОЭ	-3	-2	-1	
	NH <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> O	HF	
	(~30)	(15,74)	(3,14)	
		H <sub>2</sub> S	HCl	
		(7,24)	(-7,4)	
		H <sub>2</sub> Se	HBr	
		(3,7)	(-9,5)	
		H <sub>2</sub> Te	HI	
		(-2,6)	(-10)	
				Увеличение размера иона Э <sup>n-</sup> , усиление кислотных свойств
				↓
				→
Повышение степени окисления Э, усиление кислотных свойств				

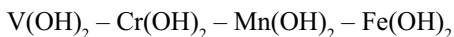
Повышение степени окисления атома Э (→), увеличение размера аниона Э<sup>n-</sup> (↓) уменьшают электростатическое притяжение между положитель-

но поляризованным атомом водорода и отрицательно поляризованным атомом элемента, легче происходит гетеролитический разрыв связи Н–Э под действием полярных молекул воды, и сила кислот в указанных направлениях возрастает. Это видно из приведенных в скобках значений  $pK$  кислот.

Для гидроксидов элементов  $\text{Э}(\text{ОН})_n$ , содержащих связи Э–О–Н, можно указать следующие основные закономерности.

Для любого элемента с увеличением положительной степени окисления (или эффективного заряда) увеличиваются кислотные свойства гидроксида. При увеличении положительной степени окисления элемента Э во фрагменте связей Э–О–Н увеличивается поляризующее действие катиона  $\text{Э}^{n+}$  на атом кислорода по сравнению с протоном, при этом полярность связи Э–О уменьшается, а связи О–Н возрастает. Поскольку диссоциация в растворителе происходит по более полярной связи, в этом случае гидроксид диссоциирует по кислотному типу. Если атом Э имеет низкую степень окисления и характеризуется ярко выраженными металлическими свойствами, то связь Э–О полярнее связи О–Н и диссоциация проходит по связи Э–О с отщеплением группы  $\text{ОН}^-$ , т.е. гидроксид проявляет основные свойства. Если поляризующее действие  $\text{Э}^{n+}$  и  $\text{H}^+$  на атом кислорода соизмеримо, то полярности обеих связей будут близки друг к другу и гидроксид способен при одних и тех же условиях отщеплять ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{ОН}^-$ , проявляя амфотерность. Преобладание у амфотерных гидроксидов того или иного характера диссоциации будет зависеть от относительной полярности связей Э–О и О–Н. Сказанное выше подтверждается изменением типа диссоциации гидроксидов с ростом степени окисления элемента в следующих рядах:  $\text{Cr}(\text{ОН})_2$  – основной,  $\text{Cr}(\text{ОН})_3$  – амфотерный,  $\text{CrO}_2(\text{ОН})_2$  ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) – кислотный;  $\text{NaOH}$  – основной,  $\text{Mg}(\text{ОН})_2$  – основной,  $\text{Al}(\text{ОН})_3$  – амфотерный,  $\text{Si}(\text{ОН})_4$  ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) – кислотный,  $\text{PO}(\text{ОН})_3$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – кислотный,  $\text{SO}_2(\text{ОН})_2$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – кислотный,  $\text{ClO}_3\text{OH}$  ( $\text{HClO}_4$ ) – кислотный.

При постоянной и низкой степени окисления элемента основные свойства оксидов (гидроксидов) элементов ослабевают вдоль каждого периода слева направо и увеличиваются сверху вниз в подгруппах. Так, в ряду гидроксидов

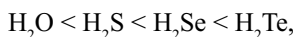


основные свойства ослабевают, так как в указанном ряду уменьшаются радиус иона  $\text{Э}^{2+}$ , ионность связи Э–О и степень диссоциации по основному типу.

На примере элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы видно, что тенденция изменения силы оксокислот



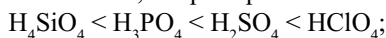
имеет противоположный характер по сравнению с ранее рассмотренными бинарными элементводородными кислотами



так как при переходе от серы к теллуру увеличивается радиус и падает электроотрицательность элемента, связь Э–О становится более полярной, а связь О–Н – менее полярной и сила кислот  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$  падает.

В случае кислородсодержащих кислот можно сделать обобщение закономерностей изменения их силы в зависимости от места, которое занимает элемент (центральный атом) в периодической системе:

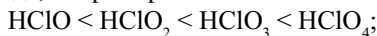
– в пределах одного периода сила кислот растет с увеличением заряда и уменьшением радиуса элемента, например:



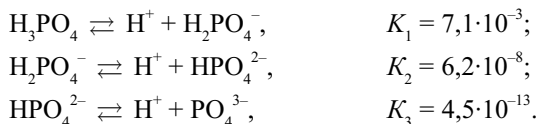
– в пределах одной группы сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса элемента, например:



– сила различных кислот одного и того же элемента увеличивается с повышением его заряда, например:

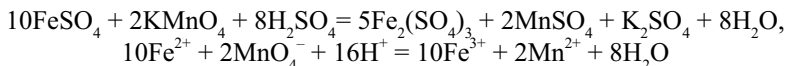
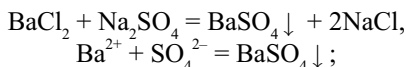
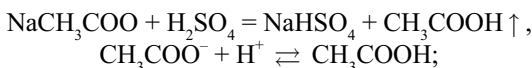
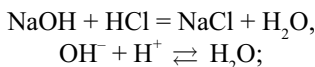


– сила многоосновных кислот уменьшается по мере отщепления  $\text{H}^+$ , так как возрастают отрицательный заряд аниона и соответственно энергия отрыва последующего протона от аниона. Так, для  $\text{H}_3\text{PO}_4$  наблюдается уменьшение ступенчатых констант диссоциации:



4. Между ионами, образующимися при диссоциации электролитов, в растворе могут протекать различные реакции. Результирующие химичес-

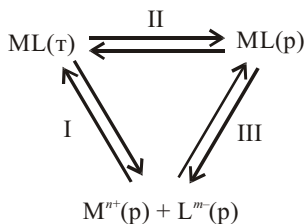
кие превращения будут иметь место только в том случае, если при взаимодействии между ионами выполняется хотя бы одно из следующих условий: происходит образование осадка, выделение газа, образование слабого электролита ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.), перенос одного или нескольких электронов. Примерами таких самопроизвольно протекающих реакций ( $\Delta G^0 < 0$ ) могут служить следующие реакции, уравнения которых записаны в молекулярной и сокращенно-ионной формах:



В качестве реакций, протекающих между ионами в растворах, рассмотрим подробнее реакции образования малорастворимых электролитов и реакции гидролиза солей.

### 6.1.1. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов. Правило произведения растворимости

Общую схему равновесия между осадком ML и его насыщенным раствором можно представить следующим образом:





Если соединение  $ML$  является ионным ( $CaSO_4$ ,  $CaC_2O_4$ ), то при растворении ионы решетки сольватируются и переходят в раствор (равновесие I), минуя стадию образования малодиссоциированных частиц  $ML$ , т.е.



а в общем виде



(в дальнейшем вместо обозначений  $M^{n+}(р)$  и  $L^{m-}(р)$  будем употреблять  $M^{n+}$  и  $L^{m-}$ ).

Для реальных растворов, в которых ионная сила отлична от нуля, равновесие растворения целесообразно описывать концентрационными константами. Поэтому для последнего равновесия имеем

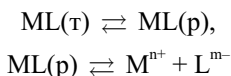
$$K = \frac{[M^{n+}]^x [L^{m-}]^y}{[M_xL_y(т)]}.$$

Поскольку  $[M_xL_y(т)] = 1$ , то введем новую константу

$$ПР = K[M_xL_y(т)] = [M^{n+}]^x [L^{m-}]^y,$$

являющуюся константой равновесия растворения соли и называемую *произведением растворимости*. При постоянных температуре и давлении произведение равновесных концентраций ионов в степени стехиометрических коэффициентов в насыщенном растворе слабо растворимого электролита есть величина постоянная в данном растворителе и называется произведением растворимости (правило произведения растворимости).

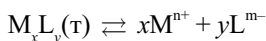
Если вещество  $ML$  имеет неионную решетку ( $Hg_2Cl_2$ ,  $CuCl$ ), то равновесие растворимости такого вещества можно представить равновесиями II и III, каждое из которых описывается своей константой равновесия:



Такие случаи рассматриваются в теории ионных равновесий в приложении к химии комплексных соединений.

Произведение растворимости используется для предсказания того, выделяется или нет осадок в определенных условиях; для выбора условий разделения двух веществ их последовательным осаждением.

Из правила произведения растворимости следует, что для равновесной гетерогенной системы



при условии  $[M^{n+}]^x[L^{m-}]^y = \text{ПР}$  раствор будет насыщенным; при условии  $[M^{n+}]^x[L^{m-}]^y > \text{ПР}$  раствор пересыщен и выделяется осадок; при  $[M^{n+}]^x[L^{m-}]^y < \text{ПР}$  раствор ненасыщен и осадок растворяется.

**Пример 1.** Образуется ли осадок  $\text{BaSO}_4$  при сливании равных объемов 0,02 моль/л растворов хлорида бария и сульфата натрия?

**Решение.** При сливании растворов объем смеси будет вдвое больше, а концентрации солей и каждого иона – вдвое меньше. Учитывая также, что при диссоциации 1 моль  $\text{BaCl}_2$  и 1 моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  дают по 1 моль ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  соответственно, имеем

$$C_{\text{BaCl}_2} = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л,}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Поскольку для малорастворимого электролита  $\text{BaSO}_4$   $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$  (П. 8), а произведение концентраций ионов в растворе  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-4}$  больше произведения растворимости ( $1 \cdot 10^{-4} > 1,1 \cdot 10^{-10}$ ), то в растворе образуется осадок  $\text{BaSO}_4$ .

Учитывая величины ПР, можно приближенно решить вопрос о составе осадка в случае, например, когда катион образует со взятыми анионами малорастворимые электролиты.

**Пример 2.** Что произойдет, если к насыщенному раствору  $\text{BaCO}_3$  прибавить концентрированный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

**Решение.** После прибавления  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  к насыщенному раствору  $\text{BaCO}_3$  в системе устанавливаются равновесия с константами равновесия, равными ПР солей:

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 1,1 \cdot 10^{-10}, \\ [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] &= 8,1 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

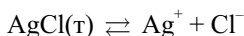
Поделив соответствующие части указанных уравнений одно на другое,

получим  $\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 0,013$ , т.е. если раствор насыщен по отношению к двум солям, то  $[\text{SO}_4^{2-}]$  должна составлять  $0,013 [\text{CO}_3^{2-}]$ , увеличение концентрации ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  будет вести к увеличению  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , т.е. карбонат будет переходить в сульфат. Если в осадке будет не очень много  $\text{BaCO}_3$ , то при увеличении концентрации сульфат-ионов может произойти полное превращение твердого карбоната бария в сульфат.

Располагая величинами ПР (П. 8), можно вычислить концентрацию ионов растворенного вещества в насыщенном растворе, т.е. его растворимость.

**Пример 3.** Произведение растворимости  $\text{AgCl}$  при  $25^\circ\text{C}$  составляет  $1,6 \cdot 10^{-10}$ . Вычислить растворимость соли и концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  (моль/л) в насыщенном растворе.

**Решение.** В насыщенном растворе хлорида серебра гетерогенное равновесие



характеризуется константой равновесия

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}.$$

Обозначим молярную концентрацию насыщенного раствора  $\text{AgCl}$  через  $L$ . Из равновесия растворимости видно, что 1 моль  $\text{AgCl}$  соответствует по 1 моль ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Считая, что растворившаяся часть соли нацело диссоциирована, имеем

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = L$$

Подставив  $L$  в выражение для ПР, получим

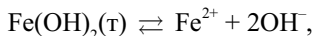
$$L^2 = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

откуда  $L = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Следовательно, растворимость  $\text{AgCl}$  составляет  $1,26 \cdot 10^{-5}$  моль/л, таковы же и концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в насыщенном растворе соли.

Произведение растворимости соединения можно рассчитать по данным его растворимости (моль/л).

**Пример 4.** Растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при некоторой температуре составляет  $7,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Рассчитать произведение растворимости гидроксида железа (II) при этой температуре.

**Решение.** Равновесие растворения гидроксида железа (II) записывается в виде реакции



а выражение для произведения растворимости имеет вид

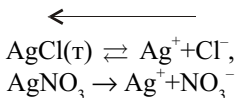
$$\text{ПР} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Из равновесия реакции растворения видно, что из 1 моль растворившегося  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  образуется 1 моль ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и 2 моль ионов  $\text{OH}^-$ . Обозначив равновесную концентрацию ионов  $\text{Fe}^{2+}$  через  $L$  (растворимость), будем иметь

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= L = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,} \\ [\text{OH}^-] &= 2L = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,} \\ \text{ПР} &= L \cdot (2L)^2 = 7,7 \cdot 10^{-6} \cdot (1,54 \cdot 10^{-5})^2 = 1,8 \cdot 10^{-15}. \end{aligned}$$

Рассмотрим факторы, влияющие на растворимость малорастворимых электролитов.

На растворимость соединений влияют посторонние ионы. Так, растворимость хлорида серебра уменьшается (по сравнению с растворимостью в воде) в присутствии нитрата серебра (эффект влияния одноименного иона). Внесенные в насыщенный раствор ионы серебра равновесие растворения хлорида серебра



смещают в сторону образования твердой фазы. В силу постоянства величины произведения растворимости хлорида серебра

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

всякое увеличение концентрации одного из ионов ведет к уменьшению концентрации другого иона, т.е. к выделению осадка соли.

**Пример 5.** Как изменится растворимость  $\text{AgCl}$  в  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворе  $\text{KCl}$  по сравнению с растворимостью в чистой воде?

**Решение.** Выше (пример 3) расчетами было показано, что в насыщенном водном растворе хлорида серебра равновесные концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  одинаковы:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Вычислим концентрацию ионов серебра, а следовательно, и растворимость соли, в насыщенном растворе  $\text{AgCl}$ , содержащем  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{KCl}$  (решение проведем без учета ионной силы раствора).

Равновесная концентрация ионов хлора в указанном растворе будет равна сумме концентрации ионов хлора, полученных из  $\text{KCl}$  и от диссоциации растворенного хлорида серебра (в последнем случае  $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]$ ):

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{приб}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} = [\text{Cl}^-]_{\text{приб}} + [\text{Ag}^+].$$

Подставив в выражение для ПР хлорида серебра равновесные концентрации ионов, имеем

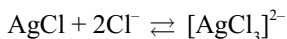
$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+] ([\text{Ag}^+] + [\text{Cl}^-]_{\text{приб}}) = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

или

$$[\text{Ag}^+]^2 + [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_{\text{приб}} - 1,6 \cdot 10^{-10} = 0.$$

Подставив в полученное квадратное уравнение  $[\text{Cl}^-]_{\text{приб}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л и решив уравнение, получим, что  $[\text{Ag}^+] = 1,58 \cdot 10^{-6}$  моль/л, т.е. в результате прибавления к насыщенному раствору  $\text{AgCl}$  небольшого количества одноименных ионов хлора ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) концентрация ионов серебра, т.е. растворимость соли, снизилась в  $1,26 \cdot 10^{-5} / 1,58 \cdot 10^{-6} \approx 8$  раз. Поэтому на практике для полноты осаждения рекомендуется к исследуемому раствору прибавлять небольшой избыток осаждающего реактива. Но если прибавить значительный избыток осаждающего реактива, то может начаться растворение осадка вследствие образования комплексных ионов. В частности,

осадок AgCl растворяется в концентрированных растворах KCl за счет образования анионных комплексов ( $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ):



Если при получении осадка не образуется в растворе прочных комплексных ионов, то при большом избытке одноименного иона или в присутствии любого электролита, не имеющего общего иона с осаждаемым соединением, растворимость осадка может повыситься вследствие увеличения ионной силы раствора (солевой эффект). При увеличении ионной силы раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 [i]$$

( $Z_i$ ,  $[i]$  – заряд и равновесная концентрация  $i$ -го иона соответственно) коэффициенты активности  $f_i$  ионов электролита (при небольших ионных силах) в соответствии с уравнением Дебая – Гюккеля

$$\lg f_i = -0,51\sqrt{I}$$

уменьшаются. Поскольку термодинамическая константа равновесия (выражается через активности ионов  $a_i$ ), например для малорастворимого электролита ML, есть величина постоянная

$$\text{ПР} = a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}},$$

то, учитывая, что

$$a_i = f_i [i],$$

уменьшение коэффициентов активности ионов при увеличении ионной силы должно привести к росту концентраций ионов малорастворимого электролита, т.е. к увеличению его растворимости.

**Пример 6.** Рассчитать растворимость AgCl в  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворе KCl, учитывая ионную силу раствора.

**Решение.** Вычислим ионную силу раствора, содержащего осадок AgCl в  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворе KCl. Как показано в примере 5, концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в этом растворе составляют  $1,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л, а концентрации ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  от хлорида калия – по  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Поэтому

$$I = \frac{1}{2}(2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-4}) = 1,016 \cdot 10^{-4}.$$

Для раствора с ионной силой  $I = 1,016 \cdot 10^{-4}$  вычисленный по уравнению Дебая – Гюккеля средний коэффициент активности

$$f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,988.$$

В выражении для произведения растворимости при ионной силе  $I = 0$

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$$

заменим активности ионов их равновесными концентрациями:

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

Учитывая постоянство ПР и тот факт, что в присутствии KCl растворимость AgCl, с одной стороны, понижается (высаливающий эффект), а с другой – за счет увеличения ионной силы раствора (солевой эффект) повышается и достигает результирующего значения  $L$ , имеем

$$\text{ПР} = f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = f_{\text{Ag}^+} L \cdot f_{\text{Cl}^-} (L + 1 \cdot 10^{-4}) = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

откуда получается уравнение

$$(0,988)^2 L^2 + 9,76 \cdot 10^{-5} L - 1,6 \cdot 10^{-10} = 0.$$

При решении квадратного уравнения находим  $L = 1,61 \cdot 10^{-6}$  моль/л, т.е. в действительности растворимость AgCl в присутствии KCl ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) из-за небольшого возрастания ионной силы убывает в меньшее число раз ( $1,26 \cdot 10^{-5} / 1,58 \cdot 10^{-6} > 1,26 \cdot 10^{-5} / 1,61 \cdot 10^{-6}$ ).

Растворимость свежеосажденных осадков выше, чем выдержанных некоторое время в растворе, что связано с постепенным переходом образовавшихся более растворимых метастабильных форм в стабильные модификации.

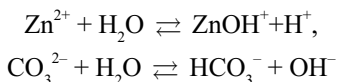
Размер частиц осадка также влияет на растворимость. Чем меньше размеры частиц, тем больше их поверхность и тем больше растворимость.

Эти факторы необходимо учитывать при изучении гетерогенных равновесий и количественные измерения следует проводить с одним и тем же образцом соединения.

### 6.1.2. Реакции гидролиза солей

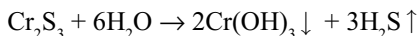
*Гидролизом солей* называют взаимодействие ионов соли с водой, как растворителем, сопровождающееся изменением pH среды.

Сущность гидролиза состоит в том, что катион соли либо ее анион связывает гидроксидный или соответственно водородный ион воды с образованием малодиссоциирующего иона (гидроксокатиона или гидроаниона):



При гидролизе катиона или аниона соли происходит освобождение ионов водорода или гидроксид-ионов воды, что обуславливает соответственно кислую или щелочную среду в растворах солей.

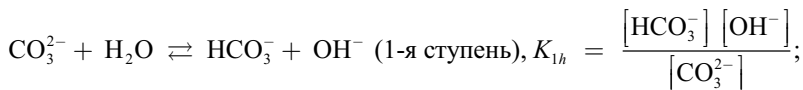
В водном растворе гидролизу подвергаются катионы солей, являющиеся катионами слабых оснований ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и др.), и анионы слабых кислот ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^-$  и др.). Легче всего подвергаются гидролизу соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и др.). Такие соли гидролизуются необратимо, например:



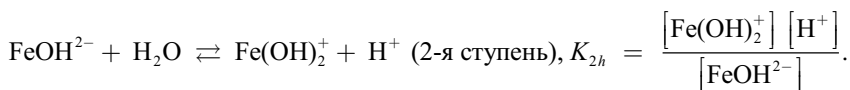
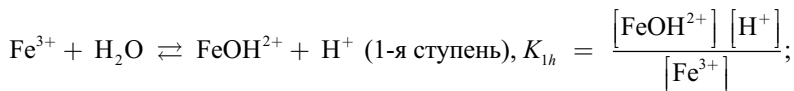
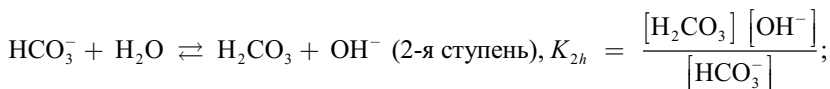
Необратимости указанной реакции способствует образование малорастворимого и летучего веществ.

Соли, образованные катионами сильных оснований и анионами сильных кислот ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ), гидролизу не подвергаются, и среда в растворах таких солей нейтральная.

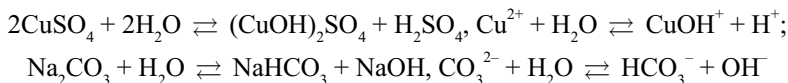
Гидролиз катионов и анионов многоосновных оснований и кислот соответственно может протекать в несколько стадий, и каждая из них характеризуется своей константой гидролиза:







В случае солей сильных кислот и слабых оснований, слабых кислот и сильных оснований существенным является гидролиз по первой ступени, гидролиз по второй, третьей и т.д. ступеням протекает в меньшей степени. Действительно, в свежеприготовленных растворах  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не наблюдается выделения осадка  $\text{Cu(OH)}_2$ , газообразного  $\text{CO}_2$ . Из уравнений реакций гидролиза указанных солей в молекулярной и сокращенно-ионной формах

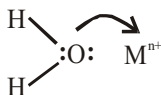


видно, что присутствующие в качестве продуктов гидролиза сильная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и сильное основание ( $\text{NaOH}$ ) должны препятствовать гидролизу по второй ступени. Для значительного выхода продуктов гидролиза по второй ступени ( $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) необходимо в равновесных системах связать ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  соответственно добавлением щелочи и кислоты.

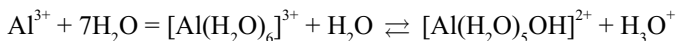
Увеличению степени гидролиза по всем ступеням способствует разбавление раствора (увеличение концентрации воды), нагревание (увеличение константы диссоциации воды). Так, например, при кипячении очень разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  наблюдается образование гидроксида железа(III).

Для рассмотрения механизма гидролиза полезны теории кислот и оснований (Льюиса, Бренстеда – Лаури), поляризационные представления и представления о комплексообразовании.

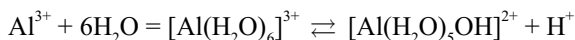
В растворах ионы металлов (льюисовские кислоты) притягивают к себе неподеленные электронные пары молекул воды (льюисовское основание)



Этот процесс гидратации ионов является главной причиной растворения солей металлов в воде. При взаимодействии молекулы воды с ионом металла  $M^{n+}$  электронная плотность оттягивается от атома кислорода связи О–Н и облегчается диссоциация этой связи по кислотному типу, т.е. молекулы воды внутренней координационной сферы металла становятся более кислотными, чем некоординированные молекулы. Этот процесс можно записать в виде реакций



или



Сила притяжения молекул воды к иону  $M^{n+}$  возрастает с увеличением заряда и уменьшением размера иона металла. Поэтому с ростом величины  $\varphi_i$ , равной отношению заряда  $i$ -го иона к его радиусу

$$\varphi_i = Z_i / r_i,$$

константа равновесия гидролиза иона металла

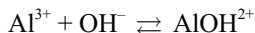
$$M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{n-1} + H^+, K_h = \frac{[MOH^{n-1}][H^+]}{[M^{n+}]}$$

возрастает. Это видно из приведенных ниже данных для некоторых ионов металлов:

$M^{n+}$	$Li^+$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Al^{3+}$
$\varphi_i = Z_i / r_i$	1,5	1,0	3,1	2,1	6,7
$K_h$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$

В ряду катионов металлов с одинаковой электронной структурой внешнего слоя ( $s^2p^6$ )  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  с ростом заряда и уменьшением радиуса значительно возрастает константа гидролиза.

Гидролиз можно рассматривать также как процесс комплексообразования. В случае соли слабого основания катион металла (комплексообразователь) связывает полученные за счет собственной диссоциации воды группы  $\text{OH}^-$  (лиганд) в прочный гидроксокомплекс, например:

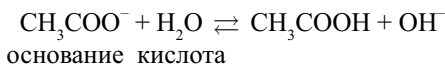


Чем устойчивее гидроксокомплекс (меньше его константа нестойкости, см. П. 9), тем сильнее катион металла подвергается гидролизу.

При гидролизе соли слабой кислоты анион (лиганд) координируется протоном (комплексообразователь), образуя гидроанион, являющийся слабым электролитом:



С точки зрения теории Бренстеда – Лаури гидролиз аниона слабой кислоты является реакцией взаимодействия сильного основания (прочно удерживает протон) со слабой кислотой (водой):



Рассмотренные механизмы гидролиза неразличимы с точки зрения теории ионных равновесий.

## 6.2. Семинар 6

### *Основы теории электролитической диссоциации в водных растворах*

1. Основные положения теории электролитической диссоциации. Понятие о сильных и слабых электролитах, активности и коэффициентах активности ионов, ионной силе раствора, степени и константе диссоциации слабых электролитов, кажущейся степени диссоциации сильных электролитов. Факторы, влияющие на степень и константу диссоциации слабых электролитов (константы диссоциации кислот, оснований  $K_a$  и  $K_b$ , воды  $K_w$ , комплексов  $K_n$ , константы гидролиза  $K_h$  и др.).

2. Равновесие в растворах малорастворимых электролитов, факторы, влияющие на него. Правило произведения растворимости.

3. Основные, кислотные и амфотерные гидроксиды. Характер диссоциации гидроксида в зависимости от положения элемента в периодической системе. Представления о современных теориях кислот и оснований.

4. Равновесия гидролиза солей в водных растворах. Механизмы гидролиза.

### Вопросы и задания

1. Почему в случае сильных электролитов используют понятия «эффективная» концентрация ионов, «кажущаяся» степень диссоциации? Вычислить эффективные концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,2 моль/л растворе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , если кажущаяся степень диссоциации соли равна 0,90.

2. Возможны ли в водном растворе веществ следующие значения pH: 0; 14; < 0; > 14? Во сколько раз изменится концентрация водородных ионов при изменении pH на две единицы?

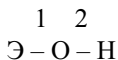
3. Почему ПР ( $\text{CaCO}_3$ ) в морской воде при 20°C ( $6 \cdot 10^{-7}$ ) отличается от ПР в чистой воде при той же температуре ( $2,8 \cdot 10^{-9}$ )?

4. Карбонат кадмия  $\text{CdCO}_3$  и карбонат серебра  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  имеют приблизительно одинаковое значение произведения растворимости. Что можно сказать о молярной растворимости этих солей в воде?

5. Какое соотношение существует (при прочих равных факторах) между кислотностью вещества в водном растворе и полярностью связи H–X? Как изменяется сила кислот в ряду HF, HCl, HBr, HI?

6. Объяснить факт увеличения кислотности (по Льюису) галогенидов бора по ряду  $\text{BF}_3 - \text{BCl}_3 - \text{BBr}_3 - \text{BI}_3$ .

7. Используя модель поляризации, изменение полярности связей 1 и 2



в зависимости от природы, заряда, размера элемента Э, указать, как изменяются кислотно-основные свойства в рядах:

- 1)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ;
- 2)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ .

8. Как влияют на гидролиз солей следующие факторы:
- природа иона соли (сравнить  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ );
  - радиус иона (сравнить гидролизуемость в ряду  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ );
  - сила основания и кислоты соответствующих катионов и анионов (сравнить гидролизуемость в рядах:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ;  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ );
  - разбавление раствора водой;
  - нагревание раствора соли. Дать объяснения.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 433–460.
2. *Карпетьянц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 167–217.
3. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 171–200.
4. *Поллинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 417–422.
5. *Угай Я.А.* Общая химия. М.: Высшая школа, 1977. С. 223–225.
6. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 250–252.
7. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С. 192–222.
8. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 206–260.
9. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 152–170.
10. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 155–174; 312–352.

### 6.3. Подготовка к лабораторной работе № 7

1. Что называется произведением растворимости (ПР)? Пользуясь правилом произведения растворимости, показать расчетами, будет ли выпадать в осадок карбонат кальция при сливании одинаковых объемов миллимолярных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
2. Рассчитать ПР ортофосфата серебра, зная, что в 1 л его насыщенного раствора содержится 0,0065 г соли.

3. Вычислить растворимость  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , если произведение растворимости сульфида сурьмы (III) составляет  $2 \cdot 10^{-93}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

4. Произведение растворимости  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  составляет  $1,35 \cdot 10^{-17}$ .

а) Рассчитать растворимость гидроксида цинка в воде и в 0,001 моль/л растворе  $\text{ZnCl}_2$ . Результаты объяснить с точки зрения правила произведения растворимости. Как влияет увеличение концентрации одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита?

б) Рассчитать растворимость  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в 0,01 моль/л растворе  $\text{CaCl}_2$ . Как влияет на растворимость малорастворимого электролита повышение ионной силы раствора?

5. Составить краткий план выполнения лабораторной работы.

#### 6.4. Лабораторная работа № 7

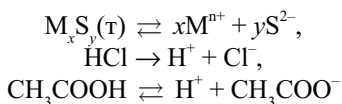
*Гетерогенные равновесия в растворах электролитов.*

*Произведение растворимости малорастворимых электролитов*

1. Условия образования и растворения осадков. В пять пробирок налить по 5–7 капель раствора солей натрия, кадмия, марганца(II), железа(II) и сурьмы(III). Прилить к этим растворам свежеприготовленной сероводородной воды ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Отметить цвет образовавшихся осадков, написать уравнения реакций их получения. Пользуясь центрифугой, отделить осадки от маточного раствора. К части осадков по каплям приливать 1 моль/л раствор  $\text{HCl}$  до их растворения. Все ли осадки сульфидов растворились в соляной кислоте?

В пробирки налить по несколько капель растворов тех солей, которые не дали осадков с сероводородом и осадки которых растворились в  $\text{HCl}$ ; на эти растворы подействовать сульфидом аммония. Во всех ли случаях наблюдается выпадение осадков? Исследовать действие уксусной кислоты на сульфид марганца, записать наблюдения. Написать уравнение проделанных реакций.

Используя табличные данные (П.8), по величинам произведения растворимости сульфидов, указать: а) условия, при которых происходит осаждение малорастворимых сульфидов; б) причину разного действия сероводородной воды и раствора сульфида аммония на растворы солей некоторых металлов; в) условия, при которых происходит растворение сульфидов в растворах соляной, уксусной кислот. Рассмотреть действие протона кислот на гетерогенное равновесие растворения сульфидов с образованием ионов в растворе:



Объяснить, что происходит при действии  $(NH_4)_2S$  на раствор сульфидов металлов в соляной кислоте.

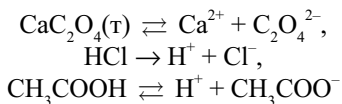
Провести классификацию изученных катионов металлов:

- катионы, осаждаемые в виде сульфидов сероводородом;
- катионы, не осаждаемые сероводородом, но осаждаемые сульфидом аммония;
- катионы, не осаждаемые ни сероводородом, ни сульфидом аммония.

Что лежит в основе такой классификации? Постройте ряд сульфидов металлов по убывающей их растворимости, используя для этого табличные значения ПР.

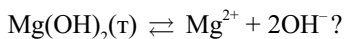
2. Влияние одноименных и любых ионов на растворимость осадка. В две пробирки внести по 6–8 капель насыщенного, прозрачного раствора хлората калия  $KClO_3$ . В одну пробирку добавить 3–4 капли насыщенного раствора хлорида калия, в другую – хлорида натрия. В каком случае появились блестящие кристаллики хлората калия? Написать выражение произведения растворимости для хлората калия и объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, выпадение осадка  $KClO_3$  в одном случае и его отсутствие в другом. Объяснить, увеличилась или уменьшилась растворимость хлората калия в случае внесения в его насыщенный раствор  $NaCl$ . В каком из этих двух опытов имеет место эффект действия одноименного иона, а в каком – солевой эффект?

3. Влияние силы кислоты на растворение осадка. В двух пробирках получить осадок оксалата кальция, внося в каждую по 2 капли растворов соли кальция и оксалата аммония. Добавить в одну пробирку несколько капель 2 моль/л раствора соляной кислоты до полного растворения осадка. В другую пробирку добавить 2 моль/л раствора уксусной кислоты. Отметить практическую нерастворимость оксалата кальция в последнем случае. Написать уравнения химических реакций. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, почему осадок оксалата кальция растворяется в соляной кислоте и практически не растворим в уксусной. Пользуясь принципом Ле-Шателье, показать, как влияет сила вносимой кислоты на гетерогенное равновесие растворимости оксалата кальция:



4. Условие растворения осадков в результате химического взаимодействия ионов в растворе.

а) В двух пробирках получить гидроксид магния, внеся в каждую по 2 капли растворов соли магния и гидроксида натрия. Добавить в одну пробирку 2 моль/л раствор соляной кислоты, а в другую – 2 моль/л раствор хлорида аммония, помешивая осадок стеклянной палочкой и отсчитывая число капель, необходимых для полного растворения осадка. Результаты отсчета записать. Написать ионные уравнения взаимодействия гидроксида магния с соляной кислотой и с хлоридом аммония. В каком случае растворение происходит легче? Почему? Как влияет внесение  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на гетерогенное равновесие



Сравнить значения констант диссоциации слабых электролитов, образующихся в результате взаимодействия ионов при внесении в насыщенный раствор  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  растворов  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Пользуясь правилом произведения растворимости, записать условие растворения осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

б) В две пробирки внести по 3 капли раствора нитрата серебра. В одну из них прибавить 3 капли раствора карбоната натрия, в другую – такой же объем хлорида натрия. Написать ионные уравнения реакций образования осадков карбоната и хлорида серебра. К обоим осадкам прибавить по 4–5 капель 2 моль/л раствора азотной кислоты. Какой из осадков растворяется? Написать ионное уравнение реакции. Объяснить растворение осадка  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  в кислоте, пользуясь правилом произведения растворимости. Записать условие растворения осадка. Почему второй осадок не растворяется в кислоте?

5. Получение одних малорастворимых веществ из других. Внести в пробирку 4 капли раствора нитрата свинца и добавить к нему 6 капель раствора сульфата натрия. Полученный осадок отцентрифугировать. Пипеткой отобрать жидкую фазу. К осадку добавить 4–6 капель раствора хромата калия и перемешать его стеклянной палочкой. Отметить цвет осадка. Какое вещество образовалось? Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить переход одного осадка в другой. Привести значения ПР для сульфата и хромата свинца.



6. Использование осаднения для разделения веществ. В пробирку поместить по три капли 1 моль/л растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , затем прибавить шесть капель 1 моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Выпадение какого осадка наблюдается? Привести значение ПР этого осадка. Что остается в растворе? Отделив осадок фильтрованием, проверить в фильтрате полноту осаднения соответствующего катиона. Какой анион для этого необходимо выбрать? Доказать это, сравнивая ПР солей катиона с различными анионами.

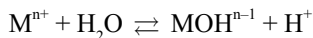
### 6.5. Подготовка к лабораторной работе № 8

1. Написать ионные, молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ . Указать характер среды растворов этих солей.

2. Каков состав продуктов, полученных при сливании водных растворов  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ? Написать уравнения реакций, дать пояснения. Предложить способы получения сульфида хрома(III).

3. Раствор соли имеет pH 5,2. Вычислить концентрацию водородных ионов в этом растворе.

4. Для равновесий гидролиза катионов



приводятся отрицательные логарифмы констант гидролиза

$$K_h = \frac{[\text{MOH}^{n-1}] [\text{H}^+]}{[\text{M}^{n+}]}$$

и радиусы ионов  $r_{\text{и}}$ :

Катион	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
$\text{p}K_h$	14,5	11,4	12,7	13,2	5,1	9,5	2,2
$r_{\text{и}}, \text{Å}$	0,98	0,74	1,04	1,38	0,57	0,80	0,67

Проанализировать связь между зарядом, размером катиона, типом его электронной оболочки, способностью гидроксида к диссоциации по основному типу и склонностью катиона к гидролизу.

5. Сравнить способность к гидролизу катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  ( $K_h(\text{Ca}^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-13}$ ;  $K_h(\text{Zn}^{2+}) = 1,6 \cdot 10^{-9}$ ), дать объяснения.

6. Сравнить константы диссоциации кислот в ряду  $\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$ , указать, как изменяется сила кислот. Дать объяснения. Как изменяется склонность к гидролизу анионов в ряду  $\text{SiO}_4^{4-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{ClO}_4^-$ ? Указать зависимости между зарядом центрального атома, силой соответствующей кислоты и склонностью аниона к гидролизу.

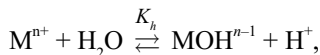
7. Почему при растворении ряда солей в воде ( $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ) раствор подкисляют соответствующей кислотой?

8. Как влияет температура на состояние равновесия диссоциации воды и как это влияет на степень гидролиза соли при нагревании раствора?

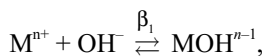
9. Как можно объяснить изменение окраски индикаторов (лакмус, фенолфталеин, метиловый красный, метиловый оранжевый) в кислых, щелочных средах? Что собой представляют эти вещества по химической природе?

10. Исходя из равновесий:

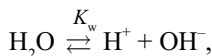
– гидролиза катиона



– образования гидроксокомплекса



– диссоциации воды



выразить константу гидролиза по первой ступени  $K_{1h}$  катиона  $\text{M}^{n+}$  через константу образования гидроксокомплекса  $\beta_1$  и константу диссоциации воды  $K_w$ . Вычислить константу гидролиза  $K_{1h}$  иона  $\text{Mg}^{2+}$ , если константа устойчивости гидроксокомплекса  $\text{MgOH}^+$  составляет  $4 \cdot 10^2$ .

11. Составить краткий план выполнения лабораторной работы.

## 6.6. Лабораторная работа № 8

*Реакции между ионами в растворах электролитов.*

*Реакции гидролиза солей*

### ***Реакции между ионами, протекающие практически необратимо***

1. Получение слабой летучей кислоты. К 3–4 каплям ацетата натрия прибавить столько же капель разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обратить внимание на появление запаха. Какому веществу он принадлежит? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

2. Получение слабого летучего основания. К 3–4 каплям раствора хлорида аммония прибавить примерно такой же объем раствора гидроксида натрия. Обратить внимание на появление запаха. Содержимое пробирки нагреть и поднести к ее отверстию влажную красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Написать молекулярную и ионно-молекулярную формы уравнения реакции.

На основании выполненных опытов сделать вывод о том, как можно получить в растворах слабые кислоты и основания.

3. Реакция нейтрализации. К 10–15 каплям 0,1 моль/л раствора  $\text{NaOH}$  прибавить 1–2 капли метилового оранжевого, после чего приливать по каплям 0,1 моль/л раствор  $\text{HCl}$  до достижения оранжево-желтого окрашивания индикатора. Рекомендуется в качестве «свидетеля» иметь пробирку с 20–30 каплями воды и 1–2 каплями индикатора. Указать, какую окраску имеет метиловый оранжевый в щелочной, нейтральной и кислой средах. Как изменяется  $\text{pH}$  раствора в процессе нейтрализации щелочи кислотой? Написать ионно-молекулярное уравнение реакции нейтрализации. Объяснить, почему указанная реакция протекает практически до конца.

4. Получение малорастворимого электролита. В пробирку внести 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$  и добавить столько же раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Написать ионно-молекулярное уравнение реакции образования малорастворимого электролита. Почему эта реакция практически необратима?

### ***Влияние одноименных ионов на равновесие диссоциации слабого электролита***

1. Смещение равновесия диссоциации слабого основания. В пробирку налить около 2 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида аммония и прибавить

1 каплю индикатора фенолфталеина. Отметить окраску индикатора и оценить рН раствора. Одну часть раствора оставить для сравнения, во вторую – внести микрошпатель 1–2 порции кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и перемешать раствор. Как изменилась окраска индикатора и рН раствора? Дать объяснения.

2. Смещение равновесия диссоциации слабой кислоты. В пробирку налить около 2 мл 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты, прибавить одну каплю метилового оранжевого. Отметить окраску индикатора, оценить рН раствора. Одну часть раствора оставить для сравнения, во вторую – прибавить 0,1 г ацетата натрия, перемешать раствор. Как и почему изменились окраска индикатора и рН раствора?

Написать уравнения реакций обратимой диссоциации уксусной кислоты, гидроксида аммония, необратимой диссоциации ацетата натрия и хлорида аммония. В каком направлении смещается равновесие диссоциации слабых электролитов – уксусной кислоты и гидроксида аммония – при добавлении к их растворам сильных электролитов с одноименным ионом? Как изменяется при этом степень диссоциации слабого электролита? Изменяются ли при этом константы диссоциации гидроксида аммония и уксусной кислоты?

### *Реакции гидролиза солей*

Характер среды в растворах различных солей можно определить потенциометрическими методами (измерение точных значений рН) либо оценить по окраске кислотно-основных индикаторов, изменяющих свой цвет в зависимости от относительной концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

В табл. 12 приводятся характеристики наиболее распространенных кислотно-основных индикаторов.

При определении приблизительного значения рН раствора с помощью индикаторов устанавливается изменение окраски нескольких индикаторов в испытуемом растворе. Начинать определение рН раствора соли следует прибавив к 5–6 каплям раствора 1–2 капли фенолфталеина. Если раствор соли окрасится в красно-малиновый цвет, то  $\text{pH} > 10$ . Для более точного определения рН в отдельные порции исследуемого раствора необходимо прибавить по 1–2 капли тех индикаторов, которые изменяют цвет в щелочной среде. Если раствор остался неокрашенным, то  $\text{pH} < 8$ , и к отдельным порциям раствора прибавляют по 1–2 капли тех индикаторов, которые изменяют окраску при  $\text{pH} < 8$ . При выполнении опытов необходимо тщательно мыть пробирки и споласкивать их дистиллированной водой.

Т а б л и ц а 12

Индикатор	Интервал pH изменения окраски	Окраска кислотной формы	Окраска основной формы
Метиловый фиолетовый	0–2,0	Желтая	Фиолетовая
Метиловый желтый	1,2–2,3	Красная	Желтая
Метиловый оранжевый	2,8–4,5	Красная	Желтая
Метиловый красный	4,2–6,3	Красная	Желтая
Лакмус	5,0–8,0	Красная	Синяя
Бромтимоловый синий	6,0–7,6	Желтая	Синяя
Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтая	Синяя
Фенолфталеин	8,3–10,0	Бесцветная	Розовая
Ализариновый желтый G	10,1–12,0	Желтая	Красная
Индигокармин	12,0–14,0	Голубая	Желтая

Перед определением среды растворов солей с помощью индикаторов необходимо изучить поведение соответствующих индикаторов в кислых и основных средах.

1. Определение pH среды слабой кислоты. В пробирку внести 5–6 капель 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты и 1–2 капли метилового оранжевого. Отметить окраску индикатора и, сверяясь с данными по характеристикам индикаторов, оценить pH раствора кислоты. Теоретически рассчитать pH 0,1 моль/л раствора уксусной кислоты ( $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ).

2. Определение pH среды слабого основания. В пробирку внести 5–6 капель 2 моль/л раствора гидроксида аммония и 1–2 капли фенолфталеина. Отметить окраску индикатора, оценить pH раствора.

3. Определение pH среды солей. В пять пробирок налить по 5 мл дистиллированной воды и внести микрошпателем в каждую из них по две порции кристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Растворы перемешать, при этом стеклянные палочки не переносить из одного раствора в другой, не промыв их дистиллированной водой. С помощью растворов индикаторов, как описано выше, определить характер среды солей (необходимо сохранить часть раствора каждой соли для определения pH с универсальным индикатором).

Пользуясь универсальным индикатором, определить значение pH вышеуказанных растворов солей. Для этого необходимо коснуться кусочка индикатора

торной бумаги концом стеклянной палочки, смоченной испытуемым раствором; полученную окраску сравнить с окраской эталонной шкалы для pH.

Результаты определения pH среды с помощью индикаторов занести в таблицу.

Испытуемый раствор соли	Название индикатора	Окраска индикатора	pH раствора

Составить в молекулярной и сокращенной ионно-молекулярной формах уравнения гидролиза солей. Объяснить, чем обусловлен соответствующий характер среды в каждом случае. Для этого необходимо использовать не только экспериментальные факты, но и значения констант диссоциации кислот и оснований (П. 7), а также констант нестойкости гидроксокомплексов металлов (П. 9).

По какой ступени преимущественно протекает гидролиз солей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{ZnSO}_4$ ? По каким признакам определяют продукты гидролиза?

4. Необратимый гидролиз солей слабых кислот и слабых оснований. В двух пробирках приготовить по 1–2 мл раствора сульфата или хлорида алюминия. В одну из пробирок добавить такой же объем раствора сульфита аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ , в другую – раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Какие газы выделяются в первой и во второй пробирках? Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей алюминия. Почему не произошло образования сульфита и карбоната алюминия?

5. Влияние температуры на гидролиз.

а) В две пробирки налить по 2 мл свежеприготовленного 1 моль/л раствора хлорида железа(III). Одну пробирку оставить для сравнения, а вторую нагреть. Объяснить наблюдаемое изменение окраски раствора при нагревании. В каком направлении смещается равновесие гидролиза  $\text{FeCl}_3$ ? Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза, указать причины этого влияния. Записать уравнение гидролиза хлорида железа(III).

б) В пробирку с ацетатом натрия прибавить 1–2 капли фенолфталеина и нагреть пробирку, поместив ее в стакан с кипящей водой, до появления окраски. Какой можно сделать вывод на основании проведенного опыта? Записать уравнение гидролиза ацетата натрия.

6. Влияние разбавления раствора на гидролиз.

а) В пробирку внести 2 мл профильтрованного насыщенного раствора хлорида сурьмы (III) и по каплям прибавлять воду до появления осадка оксохлорида сурьмы  $\text{SbOCl}$  – продукта второй стадии гидролиза  $\text{SbCl}_3$ .

б) В пробирку налить 1–2 мл прозрачного насыщенного раствора  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и по каплям прибавлять дистиллированную воду до появления нерастворимого осадка  $\text{BiONO}_3$  (азотнокислый висмутит), являющегося продуктом второй стадии гидролиза нитрата висмута.

Написать молекулярные и ионные уравнения первой и второй стадий гидролиза  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . Пользуясь принципом Ле-Шателье, объяснить увеличение концентрации продуктов гидролиза при разбавлении водой раствора соли.

7. Смещение равновесия гидролиза соли. В пробирку налить 2 мл прозрачного насыщенного раствора хлорида олова (II) и прибавить по каплям воду до появления осадка  $\text{SnOHCl}$ . К полученному раствору с осадком прибавить раствор  $\text{HCl}$ . Что происходит с осадком? Объяснить влияние соляной кислоты на сдвиг равновесия гидролиза  $\text{SnCl}_2$ . Написать молекулярное и ионное уравнения гидролиза хлорида олова(II). Записать выражение для константы гидролиза иона  $\text{Sn}^{2+}$ .

### 6.7. Задания для самостоятельной работы

1. Определить концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в растворах со следующими значениями pH: а) 0,75; б) 3,65; в) 9,80.

2. Вычислить pH и pOH растворов со следующими концентрациями ионов водорода  $[\text{H}^+]$ : а)  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б)  $2,9 \cdot 10^{-8}$  моль/л; в)  $6,8 \cdot 10^{-11}$  моль/л.

3. Вычислить  $[\text{H}^+]$ , pH и степень диссоциации  $\alpha$  0,1 моль/л раствора уксусной кислоты.

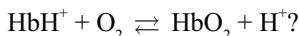
4. В 0,1 моль/л растворе азотистой кислоты pH равен 2,167. Вычислить константу диссоциации кислоты.

5. Как влияет на степень диссоциации уксусной кислоты введение в раствор ионов водорода; ацетат-ионов; разбавление раствора?

6. Во сколько раз изменится  $[\text{H}^+]$  при изменении pH раствора на две единицы?

7. Вычислить эффективную концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в 0,05 моль/л растворе сульфата меди, если кажущаяся степень диссоциации соли равна 40%.

8. Вычислить pH раствора, содержащего 0,64 г КОН в 0,8 л раствора.
9. Как действуют сильные основания на структуру белков?
10. Показатель pH нормальной крови равен 7,4. Чему равна равновесная концентрация протонов  $[H^+]$  нормальной крови? Какое влияние оказывает понижение pH крови на способность гемоглобина Hb переносить кислород  $O_2$  в виде оксигемоглобина  $HbO_2$  по реакции



11. В растворы уксусной и соляной кислот добавлено некоторое количество кристаллического ацетата натрия. Как изменится концентрация ионов водорода и pH этих растворов?
12. Образец свежеприготовленного яблочного сока имеет  $pH = 3,76$ . Вычислить  $[H^+]$  в соке.
13. Определить pH растворов: а) 0,01 моль/л HCl; б) 0,01 моль/л  $Ca(OH)_2$ .
14. Определить концентрацию ионов водорода в желудочном соке ( $pH = 1,4$ ); крови ( $pH = 7,4$ ); вине ( $pH = 3,5$ ); апельсиновом соке ( $pH = 2,8$ ); черном кофе ( $pH = 5$ ); молоке ( $pH = 6,9$ ); моче ( $pH = 6$ ); чистой воде ( $pH = 7,0$ ); известковой воде ( $pH = 10,5$ ).
15. Для каких кислот в реакциях нейтрализации молекулярная масса совпадает с эквивалентной массой?
16. Указать, какие из приведенных ниже солей подвергаются гидролизу:  $KNO_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $K_2SiO_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $Ba(CN)_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NaCrO_2$ ,  $Na_2TiO_3$ . Составить ионно-молекулярные уравнения гидролиза, указать характер среды соли.
17. Как изменяется склонность к гидролизу в рядах:  $ScCl_3 - YCl_3 - LaCl_3$ ;  $PCl_3 - AsCl_3 - SbCl_3 - BiCl_3$ ?
18. Почему жидкие  $GeCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  подвергаются полному гидролизу с образованием гидратированных диоксидов  $MO_2 \cdot nH_2O$ ? Предложить механизм гидролиза указанных соединений.
19. Какие продукты получаются при гидролизе хлорангидридов:  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $BCl_3$ ,  $SiCl_4$ ?
20. Будет ли выпадать осадок  $PbCl_2$  при смешивании 100 мл 0,02 моль/л раствора  $Pb(NO_3)_2$  с 200 мл 0,2 моль/л раствора соляной кислоты?
21. Для сульфата свинца ПР при  $25^\circ C$  равно  $1,3 \cdot 10^{-8}$ . Какова растворимость  $PbSO_4$  в воде при этой температуре?



22. Используя значения произведения растворимости галогенидов серебра, указать, какой из ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{I}^-$  является наиболее чувствительным реактивом для качественного обнаружения ионов серебра в растворе.

23. Рассчитать концентрацию ионов серебра в насыщенных при некоторой температуре водном растворе  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{ПР} = 1,9 \cdot 10^{-12}$ ) и в 0,1 моль/л растворе  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ .

24. Какие факторы влияют на величину произведения растворимости?

25. В каких случаях можно сравнивать растворимость соединений по величинам их  $\text{ПР}$ ?

26. Сформулировать условия образования и растворения осадков.

27. Вычислить  $\Delta G^0$  растворения карбоната кальция ( $\text{ПР} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ ), используя соотношение  $\Delta G^0 = -RT \ln \text{ПР}$ , и указать процесс, самопроизвольно протекающий при стандартных условиях в смеси ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

28. Будет ли образовываться осадок при смешении 100 мл  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с 400 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , если  $\text{ПР} (\text{PbSO}_4) = 2,2 \cdot 10^{-8}$ .

29. Сколько граммов  $\text{CaF}_2$  содержится в литре насыщенного раствора, если  $\text{ПР} (\text{CaF}_2) = 3,9 \cdot 10^{-11}$ ?

## Тема 7

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

### 7.1. Теоретическая часть

#### 7.1.1. Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции, составление их уравнений

Существование огромного числа химических реакций требует их классификации. *Классификация* – это система соподчиненных понятий или классов объектов какой-либо области знания, деятельности человека. Она служит средством установления связей между классами объектов, а также средством подведения итогов предшествующего развития данной области познания.

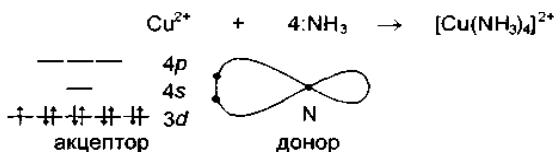
При классификации химических реакций необходимо найти *классификационный признак*, являющийся общим для взятых типов (классов) химических реакций. Проведем деление химических реакций на классы, выбрав в качестве классификационного признака природу частицы, переносимой от исходного вещества к продукту реакции:

а) реакции с переносом протона (кисотно-основные реакции нейтрализации, гидролиза, реакции иона аммония с раствором NaOH);

б) реакции с переносом электрона (окислительно-восстановительные реакции);

в) реакции переноса атомов или групп атомов (реакции диссоциации, ассоциации, димеризации, обмена или замещения и др.);

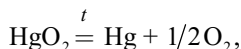
г) реакции переноса частиц с переносом электронной пары, например реакции комплексообразования:



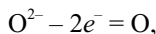
(схематично изображены валентные атомные орбитали меди(II) и гибридная атомная орбиталь азота молекулы аммиака с неподеленной парой электронов).

Подробнее рассмотрим окислительно-восстановительные реакции (ОВР).

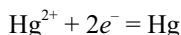
В любой ОВР, например



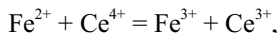
всегда участвуют две сопряженные пары (редокс-пары), одна из которых отдает электроны, и это записывается в виде первой полуреакции



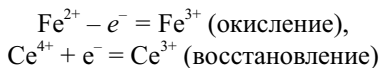
вторая принимает электроны, что записывается в виде второй полуреакции



Аналогично реакцию, протекающую в водном растворе в химическом стакане, например



можно записать как сумму двух полуреакций:

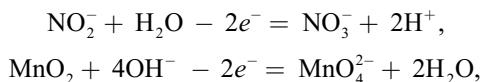


На практике важно уметь записать уравнение ОВР. Для этого используют метод сравнения степеней окисления элементов (ионно-электронный метод) и метод полуреакций. Составление уравнений ОВР с помощью ионно-электронного метода приводит к тому же результату, что и метод уравнивания с применением полуреакций. Но при составлении уравнений ОВР по методу полуреакций учитываются реально существующие в растворе ионы ( $\text{NO}_3^-$ , а не  $\text{N}^{5+}$ ;  $\text{MnO}_4^-$ , а не  $\text{Mn}^{7+}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ , а не  $\text{S}^{6+}$ ;  $\text{VO}_2^+$ , а не  $\text{V}^{5+}$  и т.д.), учитывается также характер среды (нейтральная, кислая, щелочная), в которой протекает данная реакция. Метод полуреакций не требует

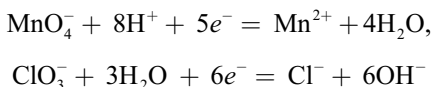
указания степени окисления атома углерода в органических ковалентных соединениях.

Остановимся на составлении уравнений ОВР методом полуреакций. Ответ на вопрос, какие вещества должны образоваться в результате ОВР, дают опыт и данные по стандартным электродным потенциалам полуреакций (П.10).

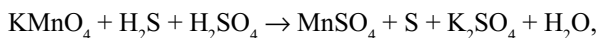
При написании полуреакций сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, неэлектролиты, малорастворимые вещества, газы – в виде молекул. В кислой и щелочной средах кислород, необходимый для связывания какого-либо элемента, отнимается от молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ионов  $\text{OH}^-$  соответственно:



а связывается кислород в этих средах с ионами  $\text{H}^+$  и молекулами воды:

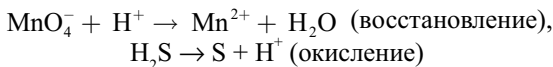


Осуществим подбор коэффициентов в уравнении ОВР

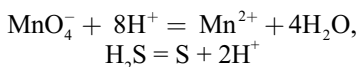


соблюдая определенный порядок.

1. Запишем схемы полуреакций:

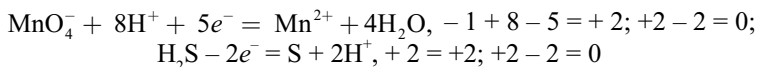


2. Выполним закон сохранения массы в полуреакциях по элементам (Mn, S), кислороду и водороду:

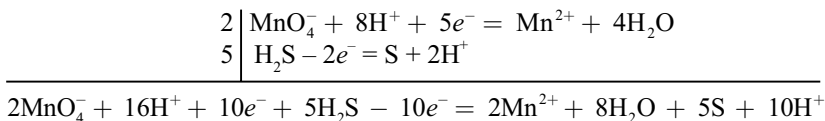


3. Учитывая заряды ионов, в каждой полуреакции вычтем или прибавим слева такое количество электронов, чтобы выполнялся закон сохранения

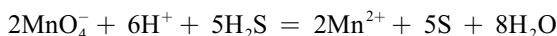
заряда (алгебраическая сумма зарядов в каждой полуреакции должна быть равна нулю):



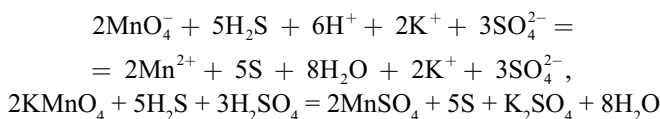
4. Далее почленно просуммируем полуреакции, умножив их предварительно на такие множители, чтобы число отданных и присоединенных электронов было равным:



5. Проведем исключение электронов, ионов, молекул из левой и правой частей предыдущего уравнения

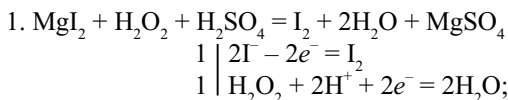


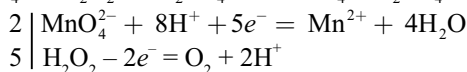
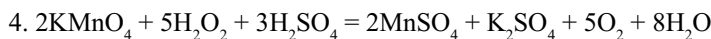
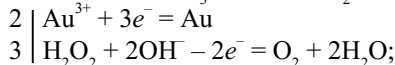
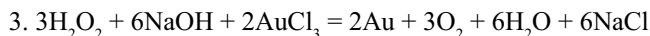
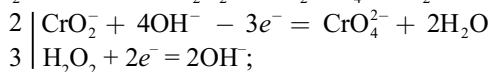
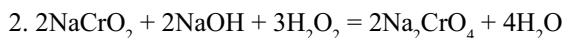
и от полученного ионно-молекулярного уравнения перейдем к молекулярному, приписав к левой и правой частям уравнения одинаковое число необходимых катионов и анионов, сгруппировав их затем в соединения:



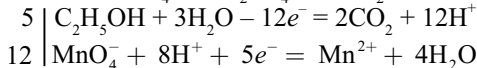
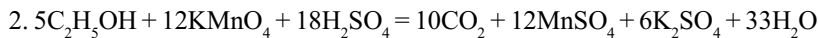
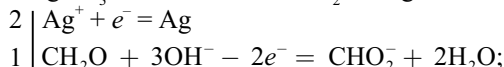
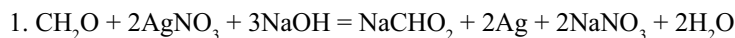
Приведем примеры подбора коэффициентов в уравнениях некоторых ОВР методом полуреакций. Ограничимся только записью полуреакций окисления и восстановления с указанием коэффициентов, на которые множатся полуреакции, и записью уравнения ОВР в молекулярной форме.

I. Реакции с участием пероксида водорода в качестве окислителя и восстановителя в кислой и щелочной средах:

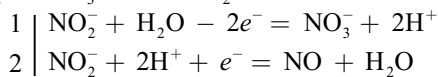
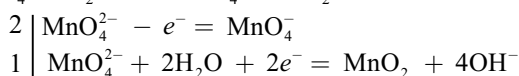




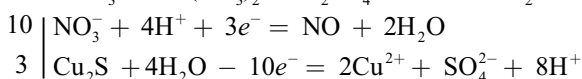
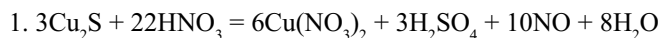
## II. Реакции окисления органических веществ в кислой и щелочной средах:

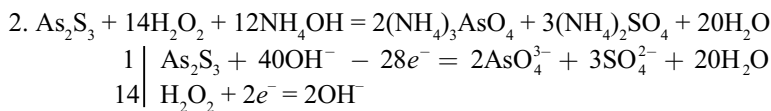


## III. Реакции диспропорционирования:



## IV. Реакции окисления некоторых сульфидов:





### 7.1.2. Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе, химическом стакане. Направление ОВР

Процессы окисления и восстановления пространственно разделены в гальванических элементах, где восстановитель отдает электроны окислителю через проводник электричества.

Рассмотрим принцип действия гальванического элемента и ОВР, протекающие в нем.

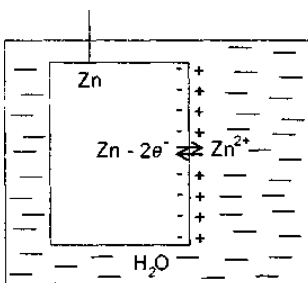
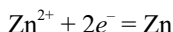


Рис. 39. Схема процесса в системе металл–вода

При погружении металлической пластины в воду (рис. 39) ионы металла переходят в нее, а в решетке металла остается избыток электронов. Через некоторое время устанавливается равновесие между отрицательно заряженной пластинкой и гидратированными ионами. По соглашению равновесие между металлом и его ионами в растворе принято записывать в виде реакции восстановления

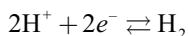


Металлический проводник, погруженный в раствор или расплав своей соли, называют электродом и в соответствии с указанной выше реакцией восстановления записывают в виде  $\text{M}^{n+}/\text{M}$  (например,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ).

Возникающая на поверхности раздела фаз (металл – водный раствор его соли) разность электрических потенциалов называется электродным потенциалом  $E$ , определить абсолютное значение которого невозможно. Определяют потенциал какого-либо электрода относительно потенциала электрода сравнения – водородного электрода, потенциал которого при стандартных условиях ( $C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л,  $P_{\text{H}_2} = 1$  атм,  $25^\circ\text{C}$ ) принят равным нулю:

$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00$ , т.е. произвольно считается, что тенденция атома водорода к потере электрона равна нулю.

На водородном электроде имеет место равновесие



Для определения стандартного электродного потенциала металлического электрода измеряют электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов – металлического и водородного. При измерении потенциала электрода, например цинкового, цинковую пластинку опускают в 1 моль/л раствор  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и этот полуэлемент электролитическим мостиком, служащим для переноса ионов, соединяют со стандартным водородным электродом (рис. 40).

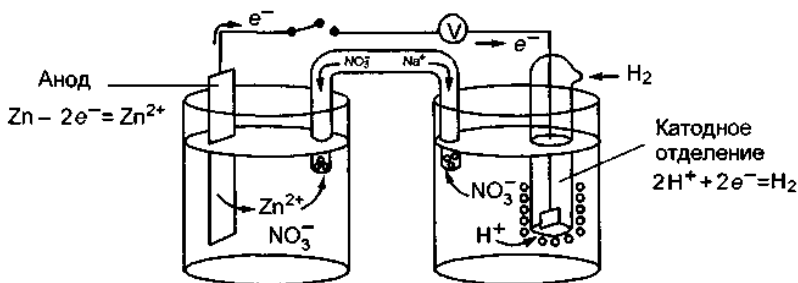
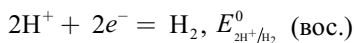
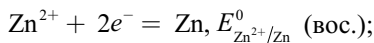


Рис. 40. Цинк-водородный гальванический элемент

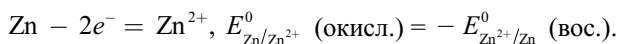
При разомкнутой цепи гальванического элемента на каждом электроде устанавливается равновесие с соответствующим восстановительным электродным потенциалом:





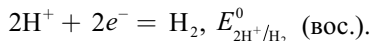
(согласно международному соглашению, все полуреакции, протекающие на электродах полуэлементов, записываются для процесса восстановления, и соответствующие этим реакциям потенциалы являются потенциалами восстановления).

При замкнутой цепи электроны с цинкового электрода переходят на водородный электрод, равновесие нарушается и на цинковом электроде (аноде) протекает реакция окисления:

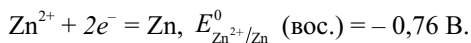


(поскольку здесь изменено направление реакции на электроде по сравнению с предыдущей записью, то знак восстановительного электродного потенциала  $E^0$  (вос.) изменяется на противоположный и соответствует окислительному электродному потенциалу).

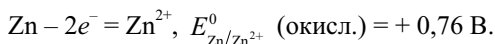
На водородном электроде (катоде) протекает реакция восстановления:



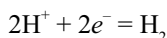
Измеренная в стандартных условиях ЭДС цинк-водородного гальванического элемента  $\mathcal{E}^0 = -0,76$  В. Поскольку стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю, то ЭДС элемента численно равна стандартному потенциалу цинкового электрода, а знак этого потенциала совпадает с зарядом металлического электрода (–) и соответствует реакции восстановления:



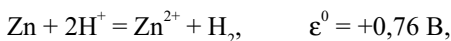
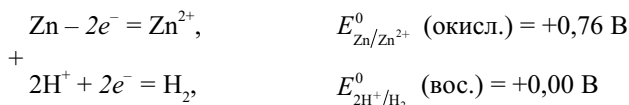
Отрицательное значение электродного потенциала цинка указывает на невозможность самопроизвольного протекания указанной выше реакции восстановления на цинковом электроде, поскольку изменение энергии Гиббса этой реакции  $\Delta G^0 > 0$  ( $\Delta G^0 = -n\mathcal{E}^0 F$  при  $\mathcal{E}^0 < 0$ ,  $\Delta G^0 > 0$ ). Самопроизвольно может протекать на цинковом электроде противоположный процесс – процесс окисления:



Второй полуреакцией в элементе является реакция восстановления на катоде – положительно заряженном электроде:



Суммарной электрохимической реакции



самопроизвольно протекающей в цинк-водородном элементе, соответствует электродвижущая сила

$$\begin{aligned} \Delta E^0 &= \mathcal{E}^0 = E_{\text{катод}}^0 \text{ (вос.)} - E_{\text{анод}}^0 \text{ (вос.)} = E^0 \text{ (вос.)} + E^0 \text{ (окисл.)} = \\ &= 0,00 - (-0,76) = +0,76 \text{ В } (\mathcal{E}^0 > 0, \Delta G^0 < 0). \end{aligned}$$

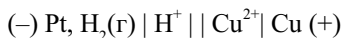
На практике эти данные указывают на то, что металлический цинк должен самопроизвольно растворяться в растворах кислот с концентрацией ионов водорода 1 моль/л.

Для записи электрохимических элементов принято использовать сокращенные обозначения. Так, цинк-водородный гальванический элемент можно записать следующим образом:

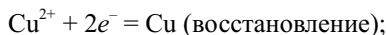


Вертикальная линия указывает на контакт двух фаз в каждом полуэлементе, двойная вертикальная линия – на контакт между полуэлементами, осуществляемый с помощью солевого мостика или полунепроницаемой перегородки.

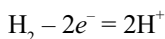
Для медь-водородного гальванического элемента



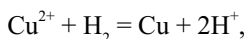
ЭДС  $\varepsilon^0 = +0,34$  В, т.е.  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В; медный электрод заряжен положительно и служит катодом



на аноде (водородном электроде), заряженном отрицательно, протекает окисление:



Уравнение полной электрохимической реакции в медь-водородном элементе имеет вид



и этой реакции соответствует ЭДС элемента

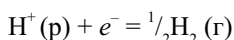
$$\varepsilon^0 = E_{\text{катод}}^0 (\text{вос.}) - E_{\text{анод}}^0 (\text{вос.}) = +0,34 - 0,00 = +0,34 \text{ В } (\Delta G^0 < 0).$$

Если расположить металлы в порядке возрастания их стандартных восстановительных потенциалов в водном растворе  $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0$  ( $\text{M}^{n+}$  – окисленная, М – восстановленная формы металла), то получится электрохимический ряд, или так называемый *ряд напряжений*.

Полуреакция восстановления	Стандартный потенциал, В
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	+0,85
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50

В величине стандартного потенциала редокс-системы  $M^{n+} - M$  отражается энергия кристаллической решетки металла, энергия ионизации металла, энтальпия и энтропия гидратации ионов металла  $M^{n+}$ .

Отрицательные величины  $E^0$  показывают, что частицы  $M^{n+}$  левых частей полуреакций имеют меньшую тенденцию к присоединению электрона, чем протон, т.е. являются более слабыми окислителями, чем ион водорода. Положительные значения  $E^0$  показывают, что данные полуреакции проявляют большую тенденцию к присоединению электрона (более сильные окислители), чем протон



Действительно, окислительная способность увеличивается в ряду ионов  $Li^+$ ,  $H^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ , а восстановительная – уменьшается в ряду атомов (молекул)  $Li$ ,  $H_2$ ,  $Cu$ ,  $Au$ .

Чем дальше в ряду напряжений расположены металлы, тем большее значение ЭДС будет иметь гальванический элемент, построенный из двух соответствующих сопряженных редокс-пар.

В медь-цинковом элементе (рис. 41) цинковый электрод, имеющий более отрицательный потенциал, чем медный электрод, посылает в раствор большее количество ионов  $Zn^{2+}$ :

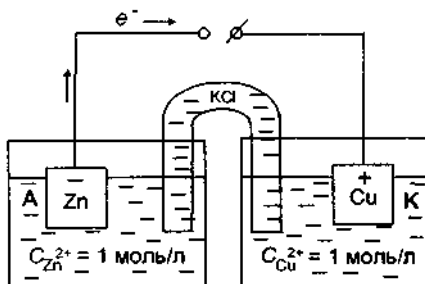
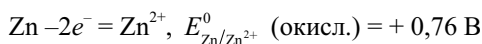
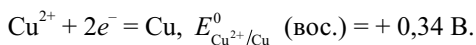
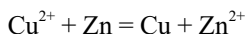


Рис 41. Схема медь-цинкового элемента

Электроны с цинковой пластинки (анод, А) переходят на медную и вблизи медного электрода (катод, К) восстанавливают ионы меди, которая осаждается на электроде:



Суммарной реакции



соответствует ЭДС гальванического элемента

$$\mathcal{E}^0 = E_{\text{катод}}^0 (\text{вос.}) - E_{\text{анод}}^0 (\text{вос.}) = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Положительное значение ЭДС медь-цинкового элемента ( $\Delta G^0 < 0$  для суммарной реакции) указывает на то, что при стандартных условиях металлический цинк будет вытеснять медь из растворов ее солей (восстанавливать ионы меди).

Чтобы установить уравнение самопроизвольно протекающей реакции в гальваническом элементе, т.е. установить направление электродных процессов, поступают следующим образом:

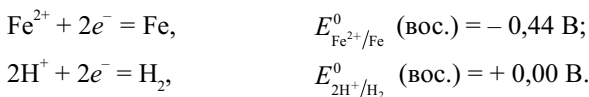
- электродную реакцию восстановления с большим отрицательным или меньшим положительным значением электродного потенциала (анод) записывают в обратном направлении (как процесс окисления), меняя при этом знак восстановительного потенциала;

- вторую электродную реакцию (катод) записывают в виде полуреакции восстановления так, как дано в справочной таблице, при этом указывают восстановительный потенциал;

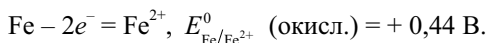
- каждую из полуреакций умножают на такие коэффициенты, чтобы число отданных электронов было равно числу принятых (потенциалы на эти коэффициенты не умножаются);

- проводят суммирование обеих полуреакций и их электродных потенциалов.

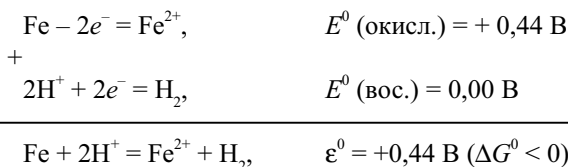
Решим, например, вопрос о том, какая реакция протекает самопроизвольно в железо-водородном элементе. Такой элемент должен быть составлен из двух редокс-пар с соответствующими потенциалами, взятыми из таблиц:



Самопроизвольно из указанных полуреакций протекает та, у которой потенциал имеет большее алгебраическое значение, т.е. самопроизвольно протекает реакция восстановления протонов ( $0,00 > -0,44$ ). Первая полуреакция должна давать электроны для второй, поэтому первую полуреакцию перепишем в обратном направлении:



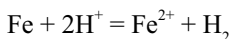
Для суммарной реакции



Из положительного значения ЭДС элемента



делаем вывод, что при стандартных условиях реакция



будет протекать самопроизвольно не только в гальваническом элементе, но и в химическом стакане, где железная пластинка будет растворяться в кислоте.

ЭДС элемента, который работает при условиях, отличных от стандартных, можно вычислить, используя значения  $\epsilon^0$ ,  $T$ , концентрации реагентов и продуктов в гальваническом элементе. Для химической реакции связь между изменением энергии Гиббса при стандартных условиях  $\Delta G^0$  и изменением энергии Гиббса при любых других условиях  $\Delta G$  определяется уравнением

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2,3 RT \lg K_{\text{каж}},$$

где  $K_{\text{каж}}$  – кажущаяся константа равновесия, вычисленная для рассматриваемой реакции по начально заданному составу реакционной смеси. Величина  $K_{\text{каж}}$  будет равна истинной константе равновесия  $K_{\text{ист}}$  только при равновесии ( $\Delta G = 0$ ), т.е.

$$0 = \Delta G^0 + 2,3 RT \lg K_{\text{ист}}.$$

Обозначив  $K_{\text{ист}}$  через  $K$ , получим

$$\Delta G^0 = - 2,3 RT \lg K$$

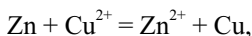
Учитывая, что  $\Delta G = - n\varepsilon F$ , запишем

$$-n\varepsilon F = -n\varepsilon^0 F + 2,3 RT \lg K_{\text{каж}}$$

или

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{2,3 RT}{nF} \lg K_{\text{каж}} = \varepsilon^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{ПС_{\text{прод}}}{ПС_{\text{исх}}},$$

где  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon^0$  – ЭДС гальванического элемента при нестандартных и стандартных условиях соответственно;  $n$  – число электронов, участвующих в ОВР элемента;  $P$  – знак произведения. Последнее уравнение, выражающее концентрационную зависимость потенциала гальванического элемента  $\varepsilon$ , получило название уравнения Нернста. Для цинк-медного элемента, где протекает реакция



константа равновесия

$$K_{\text{каж}} = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$$

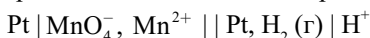
и ЭДС при нестандартных условиях определяется выражением

$$\varepsilon = 1,1 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

Во время работы элемента расходуется исходный реагент ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и возрастает концентрация продукта ( $\text{Zn}^{2+}$ ), что ведет к постепенному уменьшению ЭДС элемента. При равновесии  $\varepsilon = 0$  и  $K = 1,94 \cdot 10^{37}$ .

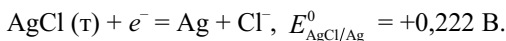
Гальванический элемент может быть основан не только на реакциях вытеснения металлом водорода или другого металла, но и на любой другой ОВР.

Вместо электродной системы металл/ион металла можно взять систему ион/ион, содержащую ионы одного и того же элемента в разных степенях окисления. Такой системой является, например, электрод  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ , представляющий собой платиновую проволоку, погруженную в раствор с концентрацией ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , равной 1 моль/л. Восстановительный потенциал этого электрода по отношению к водородному



равен +1,52 В, т.е. окисленная форма ( $\text{MnO}_4^-$ ) системы  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  является лучшим окислителем, чем ион  $\text{H}^+$  системы  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ .

Потенциал любого электрода можно измерять не только относительно водородного электрода, но и относительно других электродов, потенциал которых по отношению к водородному электроду известен. Таким электродом сравнения чаще всего служит хлоридсеребряный электрод



Этот электрод более прост в обращении, чем водородный.

В Приложении 10 даны стандартные восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций с участием катионов, анионов и простых веществ. Приведем некоторые из них.

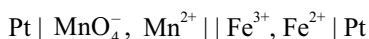
Восстановительная полуреакция	$E^0$ , В
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,34
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71



Из значений электродных потенциалов, например для систем  $\Gamma_2/2\Gamma^-$  ( $\Gamma$  – галоген) видно, что из свободных галогенов  $\Gamma_2$  самым сильным окислителем будет  $F_2$ , восстановительные свойства частиц  $\Gamma^-$  сильнее всего должны быть выражены в стандартных условиях у иодид-иона  $\Gamma^-$ .

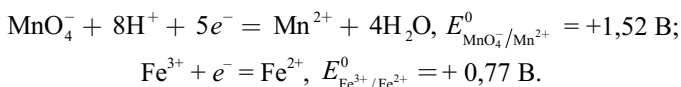
На основании данных таблиц полуреакций и соответствующих  $E^0$  можно предсказать направление окислительно-восстановительных реакций в любой комбинации полуреакций (условия стандартные).

Из двух редокс-пар (например,  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) можно составить гальванический элемент



Для этого в один стакан наливают раствор, содержащий  $KMnO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $H_2SO_4$ , а в другой – раствор, содержащий  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $FeSO_4$  (концентрации всех катионов и аниона  $MnO_4^-$  составляют 1 моль/л). Стаканы соединяют солевым мостиком, в каждый стакан погружают инертный электрод (платиновая фольга), оба электрода соединяют проволокой через вольтметр и определяют ЭДС элемента.

На основании значений электродных потенциалов систем  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , ЭДС элемента, вычисленной для стандартных или нестандартных условий, величины константы равновесия ОВР можно решить вопрос, будет ли перманганат-анион окислять в кислой среде ионы  $Fe^{2+}$ . Для этого представим ОВР в виде двух полуреакций с их табличными электродными потенциалами:

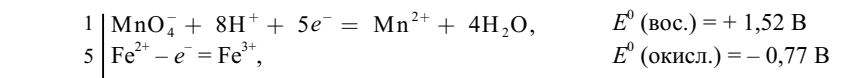


Для ОВР выполняется правило: сопряженная пара с относительно высоким (более положительным) потенциалом (окислитель) забирает электроны от сопряженной пары с относительно низким (более отрицательным) потенциалом (восстановитель).

Исходя из значений электродных потенциалов видно, что окислительная способность (способность принимать электроны) сопряженной пары  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  (катод) выше, чем сопряженной пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (анод), и окислитель  $MnO_4^-$  первой пары в кислой среде будет окислять восстановитель  $Fe^{2+}$  второй пары, т.е. будет протекать реакция



Определим ЭДС гальванического элемента, в котором протекают две указанные полуреакции:



Суммарно:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+}$ ,  $\epsilon^0 = +1,52 + (-0,76) = +0,75 \text{ В}$ .

Поскольку для суммарной электрохимической реакции  $\epsilon^0 > 0$ , то  $\Delta G_{\text{реак}}^0 < 0$  и перманганат-ион окисляет ион  $\text{Fe}^{2+}$  в стандартных условиях.

В условиях, отличных от стандартных, ЭДС рассматриваемого элемента будет выражаться с помощью уравнения Нернста

$$\epsilon = 0,75 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{Mn}^{2+}} \cdot C_{\text{Fe}^{3+}}^5}{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8 \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}^5}.$$

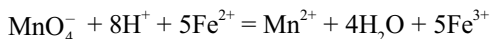
При достижении равновесия  $\epsilon = 0$ , и тогда

$$\epsilon = 0,75 - \frac{0,059}{5} \lg K,$$

откуда

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8[\text{Fe}^{2+}]^5} = 3,6 \cdot 10^{63}.$$

Большое значение константы равновесия ОВР подтверждает, что реакция



протекает самопроизвольно слева направо.

В стакане рассматриваемая ОВР проводится приливанием кислого раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  к сернокислому раствору сульфата железа(II). За протеканием реакции можно следить по обесцвечиванию ра-

створа перманганата. После добавления эквивалентного количества  $\text{KMnO}_4$  к раствору железа(II) избыточное количество перманганата вызывает ярко-розовое окрашивание реакционной смеси. Окислительно-восстановительная реакция в кислой среде между перманганатом калия и железом(II) используется для аналитического определения последнего.

### 7.1.3. Окислительно-восстановительные реакции при электролизе

Электролизом называют разложение вещества под действием электрического (постоянного) тока. Реакция разложения вещества при электролизе не является самопроизвольной, для ее протекания подводится энергия от внешнего источника тока.

Рассмотрим схему процесса электролиза раствора  $\text{HI}$ . Два угольных электрода электролизера, помещенные в раствор  $\text{HI}$ , соединены с полюсами сухого элемента на 2В (рис. 42).

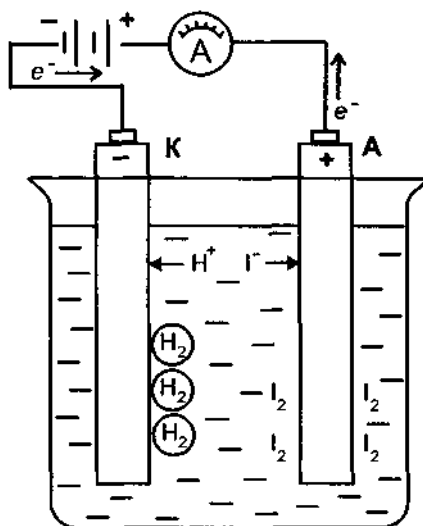
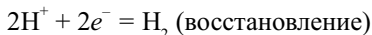


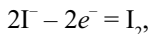
Рис. 42. Схема процесса электролиза раствора  $\text{HI}$

Движение электронов в замкнутой цепи осуществляется следующим образом.

1. Электроны из элемента идут к левому электроду-катоде и «падают» в раствор к ионам водорода (электрон «уходит» с левого электрода):

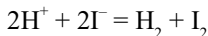


2. За счет дефицита электронов на правом электроде-аноде (заряжен положительно) «появляются» электроны за счет окисления иодид-ионов:

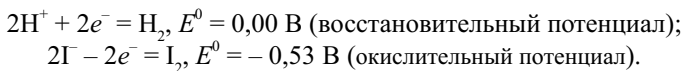


эти электроны идут во внешнюю цепь, на катод, где из ионов водорода образуется  $\text{H}_2$ .

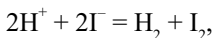
В результате переноса одного электрона из одного иона  $\text{H}^+$  и одного иона  $\text{I}^-$  образуются атом водорода  $\text{H}$  и атом йода  $\text{I}$ ; если процесс электролиза продолжается, то на электродах выделяются водород  $\text{H}_2$  и йод  $\text{I}_2$ . Со временем у левого электрода концентрация ионов  $\text{H}^+$  уменьшается и избыточные ионы  $\text{I}^-$  переносятся к аноду, где в избытке находятся ионы  $\text{H}^+$ . У правого электрода со временем тоже уменьшается концентрация ионов  $\text{I}^-$ , и остающиеся протоны переносятся в левую часть раствора. Ионы  $\text{I}^-$  двигаются в растворе слева направо, перенося отрицательные заряды, т.е. перемещением ионов в растворе (положительных в одном направлении и отрицательных – в другом) объясняется проводимость водных растворов электролитов. Сухой элемент совершает работу по перемещению электрических зарядов через раствор и по осуществлению химической реакции



Указанная реакция является окислительно-восстановительной и разделяется на две полуреакции:



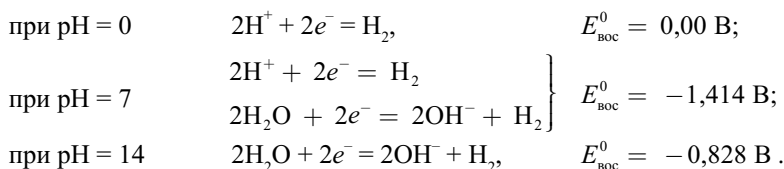
Для элемента, где протекает суммарная реакция



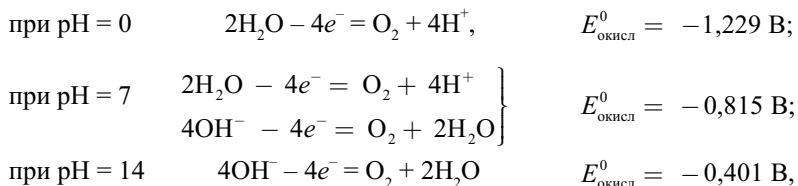
электродвижущая сила  $\epsilon^0_{\text{элемента}} = E^0_{\text{вос}} + E^0_{\text{окис}} = -0,53 \text{ В.}$

Отрицательное значение ЭДС элемента свидетельствует о том, что реакция не может протекать самопроизвольно, так как  $\epsilon^0 < 0$ , а  $\Delta G^0 > 0$  ( $\Delta G^0 = -nF\epsilon^0$ ), и электролиз будет происходить только при условии, если во внешнюю цепь включить элемент с напряжением цепи 0,53 В. На практике для проведения электролиза всегда требуется более высокое напряжение, чем вычисленное по электродным потенциалам, из-за наличия внутреннего сопротивления электролитической ячейки и из-за явления перенапряжения. Последнее, вероятно, обусловлено большой скоростью реакций на электродах. Перенапряжение мало для металлов, выделяющихся на электродах, и значительно для газов.

Для описания разряда водорода и кислорода на электродах в водных растворах используют два механизма. Восстановление водорода на катоде может протекать за счет ионов  $H^+$  и(или) молекул воды:



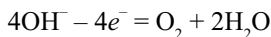
Окисление кислорода – вторая полуреакция – может быть описано так:



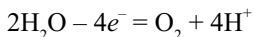
т.е. при электролизе нейтральных солевых растворов  $H_2$  может выделяться за счет разряда на катоде ионов водорода воды и самих молекул воды; кислород  $O_2$  может выделяться за счет разряда ионов  $OH^-$  воды и молекул воды. Преобладающим будет тот из процессов, который в данных условиях связан с меньшей затратой энергии.

При электролизе на катоде в первую очередь будут разряжаться те катионы, которым соответствуют наиболее положительные значения электродных потенциалов. Поведение анионов при электролизе водных растворов предсказать труднее, чем поведение катионов. Анионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  элект-

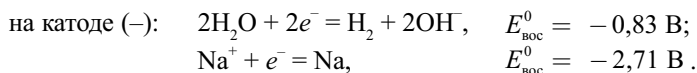
ролитически могут быть выделены в виде простых веществ (затем они могут взаимодействовать с водой). Кислородсодержащие ионы на аноде обычно не разряжаются, а разряжаются гидроксид-ионы воды



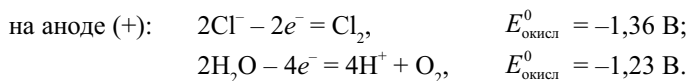
или вода



Рассмотрим процессы на инертных электродах при электролизе раствора NaCl:

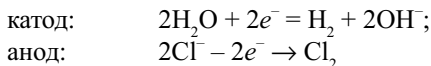


Вода (или протоны воды) восстанавливается легче, чем ионы  $\text{Na}^+$  ( $-0,83 > -2,71$ ), поэтому на катоде выделяется водород  $\text{H}_2$ , а в прикатодной области создается щелочная среда;

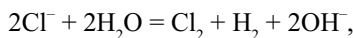


Стандартные окислительные потенциалы двух возможных полуреакций на аноде отличаются мало, но вода все-таки должна окисляться легче, чем ионы хлора. Поскольку напряжение, необходимое для образования  $\text{O}_2$ , очень велико, то при не слишком низкой концентрации ионы  $\text{Cl}^-$  окисляются легче воды и на аноде выделяется хлор.

Итак, при электролизе водного раствора NaCl протекают следующие реакции:



Суммарная реакция имеет вид

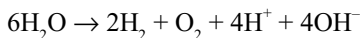


в растворе имеются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Схема электролиза водного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на платиновых электродах может быть представлена следующим образом:



При смешивании прикатодной и прианодной жидкостей в растворе будут присутствовать ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.е. при электролизе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  электролизу фактически подвергается вода:



При электролизе водных растворов солей в электролизере с металлическим анодом последний окисляется, если его окислительный потенциал выше потенциала воды. Так, медь окисляется легче, чем вода:

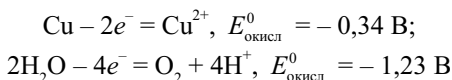
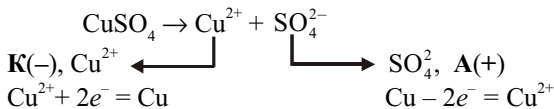


Схема электролиза водного раствора  $\text{CuSO}_4$  с медным анодом и угольным катодом такова:



При этом медный анод растворяется, металлическая медь осаждается на катоде, концентрация  $\text{CuSO}_4$  в растворе остается постоянной. С помощью такой схемы проводится рафинирование черновой меди, из которой изготавливается анод.

Регулируя напряжение электрохимической ячейки, можно добиться выделения на катоде активных металлов (Zn, Ni, Cr и др.).

Для выделения на электроде 1 моль вещества, которое в процессе электрохимической реакции теряет или приобретает 1 электрон, необходимо через электролизер пропустить 96485 Кл электричества. Если в электрохимической реакции принимают участие  $n$  электронов, то для выделения моля вещества необходимо  $n \cdot 96485$  Кл электричества. Количество электричества, равное 96485 Кл, составляет 1 фарадей (F). Один фарадей – заряд одного моля электронов, т.е.  $6,022 \cdot 10^{23}$  электронов. Масса элемента, выделяемого на электроде, пропорциональна количеству электричества, пропущенного через электролитическую ячейку.

## 7.2. Семинар 7

### *Классификация химических реакций.*

#### *Окислительно-восстановительные реакции*

1. Классификация как средство установления связей между понятиями или классами объектов. Классификация химических реакций.
2. Окислители, восстановители, типы ОВР. Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе, в химическом стакане.
3. Понятие о стандартных восстановительных потенциалах полуреакций, использование их для определения направленности ОВР.
4. Окислительно-восстановительные реакции в электролизере. Электролиз растворов и расплавов. Законы электролиза.

## Вопросы и задания

1. Указать классификационные признаки для следующих типов химических реакций:
  - газо-, жидко- и твердофазные;
  - экзо-, эндотермические;
  - гомолитические и гетеролитические;
  - ионные, молекулярные, радикальные;
  - моно-, би-, тримолекулярные;
  - обратимые и необратимые;
  - гомогенные и гетерогенные;
  - фотохимические, радиационно-химические, ультразвуковые, лазерные.

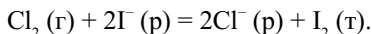


2. Назвать по 5–6 веществ, являющихся только окислителями; только восстановителями; окислителями и восстановителями.

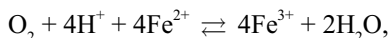
3. Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитать, может ли ион  $\text{Fe}^{3+}$  в стандартных условиях окислить галогенид-ион ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).

4. Пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов, определить, какое из перечисленных веществ является наиболее сильным окислителем:  $\text{KMnO}_4$  (в кислой среде),  $\text{I}_2(\text{т})$ ,  $\text{ZnSO}_4(\text{р})$ .

5. С помощью стандартных электродных потенциалов расчетами определить, является ли самопроизвольной при стандартных условиях реакция



6. Используя значения стандартных электродных потенциалов, рассчитать константу равновесия при 25°C реакции



сделать выводы об устойчивости ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в водном растворе.

7. Исходя из числа Фарадея и заряда электрона ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл), найти число Авогадро. Какова его размерность?

8. Каково минимальное значение ЭДС, необходимое для проведения электролиза водного раствора  $\text{CuCl}_2$ ? Какие продукты выделяются на аноде и катоде?

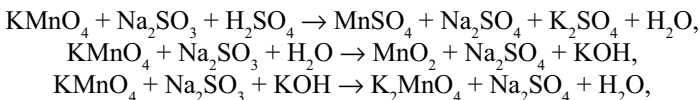
## ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Зоммер К.** Аккумулятор знаний по химии. М.: Мир, 1984. С. 75–80.
2. **Беляев А.В.** Введение в неорганическую химию. Методические указания. Новосибирск, 1990. 51 с.
3. **Зайцев О.С.** Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. М.: Химия, 1990. С. 324–336.
4. **Карапетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. С. 87–103.
5. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 206–216.

6. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 2. С. 199–221.
7. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 164–187.
8. Химия. Курс для средней школы / Под ред. Г.Т. Сиборга. М.: Мир, 1967. С. 295–327.
9. Скорик Н.А. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций: Методические указания по химии. Томск, 1980. 19 с.
10. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
11. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
12. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 296–306.
13. Зайцев О.С. Исследовательский практикум по общей химии. М.: МГУ, 1994. 480 с.
14. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 364–101.
15. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 170–184.

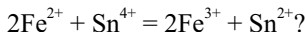
### 7.3. Подготовка к лабораторной работе № 9

1. Указать, какие из перечисленных веществ и ионов могут проявлять только окислительные, только восстановительные и окислительно-восстановительные свойства:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ;  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{PbO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cr}$ ,  $\text{KCrO}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{P}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ;  $\text{I}^-$ ;  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ .
2. Исходя из строения внешней электронной оболочки частиц, объяснить, почему  $\text{S}^{2-}$  проявляет только восстановительные свойства,  $\text{S}^0$  – окислительные и восстановительные, а  $\text{S}^{6+}$  (в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) – лишь окислительные свойства.
3. Подобрать методом полуреакций коэффициенты в уравнениях реакций



рассчитать молярные массы эквивалентов окислителя  $\text{KMnO}_4$  в кислой, щелочной, нейтральной средах и объяснить, в какой среде эффективнее использовать  $\text{KMnO}_4$  в качестве окислителя.

4. Можно ли окислить ионы  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{Sn}^{4+}$  по реакции



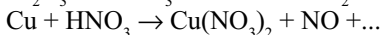
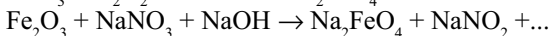
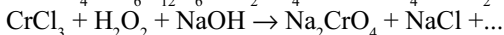
Ответ обосновать, используя электродные потенциалы соответствующих систем.

5. Сколько граммов раствора соляной кислоты, содержащего 30% (мас.)  $\text{HCl}$ , и пиролюзита, содержащего 90% (мас.)  $\text{MnO}_2$ , прореагировали между собой, если объем выделившегося при  $17^\circ\text{C}$  и 750 мм рт. ст. хлора равен 8 л? Чему равен объем затраченной массы 30%-го раствора соляной кислоты, имеющего плотность  $\rho = 1,152 \text{ г/см}^3$ ?

6. Какие процессы протекают на катоде и аноде в гальваническом элементе, электролизере? Как заряжены катод и анод в указанных устройствах?

7. Ток проходит последовательно через растворы  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{SnCl}_2$ . Определить количество выделившегося олова, если за время электролиза в сосуде с раствором  $\text{CuSO}_4$  на электроде выделилось 6,352 г меди.

8. Закончить уравнения ОВР, подобрать коэффициенты методом полуреакций:



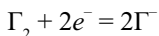
Составить краткий план выполнения лабораторной работы.

### 7.4. Лабораторная работа № 9

*Окислительно-восстановительные реакции  
в стакане, гальваническом элементе, электролизере*

#### ***Окислительно-восстановительные свойства соединений и их реакции***

1. Окислительные свойства хлорной воды. В пробирку поместить 3–4 капли раствора KI, 5 капель органического растворителя и внести 4–5 капель хлорной воды (вода, насыщенная хлором  $\text{Cl}_2$ ). Пробирку встряхнуть. Что наблюдается после расслаивания жидкостей? Написать уравнение реакции окисления ионов  $\Gamma^-$  хлором. По значениям стандартных электродных потенциалов  $E^0_{\Gamma_2/2\Gamma^-}$  ( $\Gamma$  – атом галогена) полуреакций



(П.10) построить ряд напряжений галогенов. Как изменяется окислительная способность галогенов ( $\Gamma_2$ ) с увеличением их порядкового номера?

2. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах. В три пробирки внести по 3 капли раствора  $\text{KMnO}_4$ , прибавить по 2 капли растворов: серной кислоты – в первую пробирку, щелочи – во вторую, воды – в третью. Затем в каждую пробирку добавлять по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до изменения цвета раствора. Записать свои наблюдения и уравнения реакций, подобрав коэффициенты методом полуреакций.

3. Восстановительные свойства сероводорода. (*Работать под тягой!*)

а) В пробирку внести 1–2 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 1–2 капли серной кислоты, затем по каплям прибавлять сероводородную воду. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, уравнивать его методом полуреакций.

б) К 4–5 каплям сероводородной воды прибавить 2 капли бромной воды ( $\text{Br}_2$ ). Наблюдать выделение серы. Написать уравнение реакции.

4. Окислительные и восстановительные свойства азотистой кислоты. В две пробирки налить по 4–5 капель раствора  $\text{NaNO}_2$  и по 2–3 капли разбавленной серной кислоты. В первую пробирку прибавить одну каплю крахмала и 2–3 капли иодида калия, а во вторую – 1–2 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Записать наблюдения и уравнения реакций. Обосновать, учитывая валентное состояние азота и стандартные электродные потенциалы полуреакций, почему в одной реакции нитрит натрия ведет себя как окислитель, а в другой – как восстановитель.

5. Окислительно-восстановительное разложение бихромата аммония. В сухую пробирку внести примерно 0,5 г тонкоизмельченного  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Закрепить наклонно пробирку в штативе, отверстием в сторону от окружающих. Пламенем горелки осторожно нагреть верхний слой соли до начала реакции, затем нагревание прекратить. Почему происходит разогревание и разбрасывание реакционной массы? Написать уравнение реакции разложения бихромата аммония, указать перемещение электронов. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится эта реакция?

### ***Сравнение химической активности металлов и их ионов***

1. Вытеснение свинца и меди из растворов их солей. В пробирку внести 1–2 кусочка металлического цинка и около 1 мл раствора  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , во вторую пробирку – железный гвоздик и около 1 мл раствора  $\text{CuSO}_4$ . Выделение каких металлов наблюдается? Написать уравнения реакций, подтвердить их значениями стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций, указать место полученных металлов в ряду напряжений.

2. Окислительно-восстановительное взаимодействие ионов металлов. К 3–4 каплям раствора  $\text{FeCl}_3$  добавить 1 каплю раствора роданида калия, отметить окраску раствора. Затем по каплям прибавлять соляно-кислый раствор хлорида олова(II) до обесцвечивания раствора. Объяснить наблюдаемое явление, написать уравнения химических реакций. Указать окислитель и восстановитель, привести стандартные электродные потенциалы соответствующих систем.

### ***Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе***

1. Цинк-медный гальванический элемент. В два стаканчика налить равные объемы 1 моль/л растворов  $\text{ZnSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ , растворы соединить жидкостным мостиком, приготовленным на насыщенном растворе  $\text{KCl}$  и агар-агаре. Металлические пластинки цинка и меди присоединить к гальванометру и опустить в растворы соответствующих солей. Записать показания прибора (рН-метра) в шкале «–1–14» при нажатии на одну из клавиш «+мВ» или «–мВ». Сравнить полученное значение ЭДС цинк-медного элемента с теоретическим значением. Указать: направление движения электронов во внешней цепи, а ионов – во внутренней; анод, катод гальванического элемента. Записать полуреакции, протекающие на электродах элемента.

2. Определение электродного потенциала системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . В стакан емкостью 100 мл налить по 10 мл 1 моль/л растворов солей железа(III) ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) и железа(II) ( $\text{FeSO}_4$ , соль Мора). В смесь солей погрузить платиновый (измерительный) электрод и хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения). С помощью измерительного прибора определить ЭДС гальванического элемента



потенциал хлоридсеребряного электрода  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,222 \text{ В}$ . Для данного элемента ЭДС

$$\varepsilon = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0,$$

откуда

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = \varepsilon + E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0,$$

где  $\varepsilon$  – экспериментально определенная величина.

Рассчитать концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе, с помощью уравнения Нернста вычислить  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  для взятых концентраций, сравнить вычисленное значение  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$  с определенным опытным путем. Обсудить полученные результаты.

3. Электрохимическая коррозия металлов. В две пробирки, наполовину заполненные водой, внести по 2–3 капли 1 моль/л раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и по 2–3 капли 1 моль/л раствора гексацианоферрата(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Перемешать растворы, в первую пробирку поместить цинковую пластинку, плотно обмотанную железной проволочкой (и пластинку и проволочку необходимо зачистить наждаком); во вторую пробирку внести оловянную фольгу, обмотанную также железной проволочкой. Чем вызвано появление синего окрашивания в растворах и почему это окрашивание менее интенсивно в первой пробирке?

Объяснить механизм коррозии оцинкованного и луженого железа. Какой из металлов растворяется при нарушении покрытия? Указать катод и анод в образовавшихся гальванических парах.

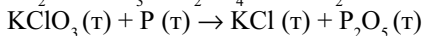
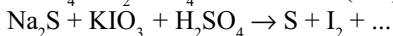
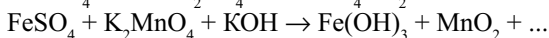
### Электрохимическое окисление – восстановление

1. Электролиз раствора иодида калия. Электролизер заполнить раствором KI, опустить в раствор графитовые электроды, присоединить их к источнику постоянного тока (2В). В катодное пространство внести 1–2 капли фенолфталеина. Наблюдать изменение цвета раствора у катода и анода. Дать объяснения, написать уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

После окончания работы анод необходимо обработать раствором тиосульфата натрия для удаления йода, а затем промыть дистиллированной водой.

### 7.5. Задания для самостоятельной работы

1. Методом полуреакций подобрать коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



2. Расположить в порядке повышения окислительной способности частицы  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а в порядке повышения восстановительной способности – частицы  $\text{Zn}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}$ .

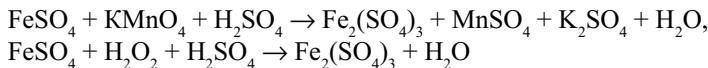
3. Какие из частиц:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}$  – будут окисляться ионом  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде?

4. Для получения раствора перманганата калия раствор, содержащий манганат-ион, окисляется хлором. Можно ли в качестве окислителя применять бром или йод?

5. Что произойдет, если газообразный хлор будут барботировать через раствор, содержащий фторид- и бромид-ионы? Если хлор будут барботировать через раствор, содержащий бромид- и иодид-ионы? Подтвердить рассуждения значениями стандартных электродных потенциалов соответствующих систем.

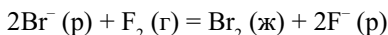
6. Будет ли идти реакция при смешивании растворов сульфата железа(II) и сульфата ртути(II)? Показать это расчетами.

7. В уравнениях реакций



подобрать коэффициенты методом полуреакций, вычислить молярные массы эквивалентов окислителей ( $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

8. Пользуясь стандартными электродными потенциалами, вычислить стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$  в реакции



9. Что называется электродвижущей силой (ЭДС) гальванического элемента?

10. Написать уравнения реакций, протекающих при электролизе с угольными электродами следующих водных растворов: нитрата кальция, хлорида меди(II), гидроксида натрия, соляной кислоты.

11. Написать уравнения реакций, протекающих при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$  в случае:

- а) угольных электродов;
- б) медных электродов.

12. Вычислить количество алюминия, который получается при электролизе расплава  $\text{AlCl}_3$  током силой 10,0 А в течение одного часа.

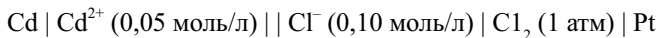
13. Ток силой 10 А проходит через электролитическую ячейку, содержащую расплавленный  $\text{NaCl}$ . В течение какого времени необходимо пропускать ток, чтобы на катоде выделилось 23 г металлического натрия? Какое количество хлора выделится при этом на аноде?

14. Будет ли растворяться олово в растворе кислоты с  $C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л?

15. Вычислить изменение энергии Гиббса гальванических элементов  $\text{Ni}-\text{Cu}$  и  $\text{Zn}-\text{Ni}$ .

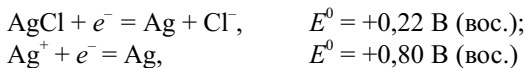
16. Указать направление протекания самопроизвольной реакции в элементе с двумя сопряженными парами:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ . Какую ЭДС имеет такой элемент?

17. Вычислить ЭДС и изменение энергии Гиббса для гальванического элемента

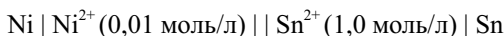




18. Вычислить произведение растворимости (ПР) для AgCl при 298 К, используя данные для полуреакций восстановления:

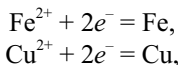


19. Для элемента



- а) предсказать направление самопроизвольного протекания реакции;
- б) указать, какой металл, Sn или Ni, играет в элементе роль катода, а какой – роль анода;
- в) вычислить стандартную ЭДС элемента;
- г) какое напряжение  $\varepsilon$  должен иметь данный элемент при указанных концентрациях и температуре 25°C?

20. В гальваническом элементе медный стержень погружен в 2 моль/л раствор  $\text{CuSO}_4$ , а железный – в 0,1 моль/л раствор  $\text{FeSO}_4$ . Пользуясь уравнением Нернста и значениями стандартных электродных восстановительных потенциалов электродных полуреакций



вычислить напряжение указанного элемента.

## Тема 8

# КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### 8.1. Теоретическая часть

Химия координационных соединений как раздел неорганической химии изучает ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы (*комплексобразователь*) и координированных вокруг нее *лигандов*. Понятие «*комплексные соединения*» более широкое, чем понятие «*координационные соединения*»: оно включает в себя органические молекулярные комплексы, в которых нельзя указать центр координации, а также соединения включения.

Термин «комплексные соединения» употребляется как синоним понятия «координационные соединения».

В комплексном соединении комплексобразователь и лиганды образуют внутреннюю координационную сферу, выделяемую при записи квадратными скобками:  $K_3[Cr(CNS)_6]$ . Внешняя сфера состоит из положительно заряженных ионов (противоионов), если комплексный ион является анионом ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ), и – отрицательно заряженных ионов, если комплексный ион является катионом ( $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ); и, наконец, внешняя сфера отсутствует, если заряд комплексной частицы равен нулю:  $[Fe(CNS)_3]^0$ ,  $[Hg(NH_3)_2Cl_2]^0$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$ .

Рассмотрим основные понятия химии координационных соединений, в том числе их номенклатуру.

Номенклатура комплексных соединений включает ряд правил.

1. В названии лигандов-анионов содержится суффикс *-о-* (хлоро-, родано-). Названия нейтральных лигандов суффикса не имеют, особые названия имеют лиганды  $H_2O$  (аква),  $NH_3$  (аммин).

2. Число координированных лигандов каждого рода указывают греческими приставками: *моно-* (часто опускается), *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д. Если лиганд сложен, то его название заключается в скобки и употребляют приставки другого типа (*бис-*, *трис-*, *тетракис-* и т.д.). Мостиковые лиганды перечисляются после всех лигандов, перед их названием ставится буква  $\mu$ . Мостиковая группа  $OH^-$  называется *ол-*группой.

3. Если комплексная частица является анионом, то ее название оканчивается суффиксом *-ат-*.

4. В названиях комплексных соединений сначала указывают анион, а затем катион. В названии комплексной частицы сначала в алфавитном порядке перечисляются лиганды независимо от их заряда, а затем указывается комплексообразователь. Греческие приставки перед лигандами не влияют на установление их алфавитного порядка перечисления.

Записывают формулу комплексного иона в обратном порядке, первым указывая металл и выделяя комплексную частицу квадратными скобками.

5. По системе ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry) степень окисления центрального атома обозначают римской цифрой в скобках сразу после его названия.

6. У нейтральных комплексов комплексообразователь называется в именительном падеже без указания его степени окисления.

В соответствии с указанными правилами приведем примеры названий некоторых комплексных соединений:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	– хлорид пентаамминхлорокобальта(III),
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$	– диамминтетрароданохромат(III) аммония,
$[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}_3$	– хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III),
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	– тетрацианоникелат(0) калия,
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	– хлорид тетрааквадихлорохрома(III),
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	– гексацианоферрат(III) калия,
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	– диамминтетрахлороплатина(IV).

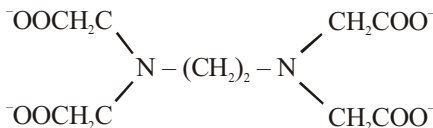
Число мест, которое занимают лиганды во внутренней координационной сфере, называется координационным числом (к.ч.), оно равно числу  $\sigma$ -связей, образованных комплексообразователем. Для ионов  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  наиболее характерно к.ч. = 6:  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ ; для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  к.ч. = 4:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ; для ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$  к.ч. = 2:  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ .

Как видно из приведенных примеров, типичными комплексообразователями являются *d*-элементы периодической системы, имеющие более широкие валентные возможности по сравнению с *s*- и *p*-элементами. Комплексы с преимущественно ионным типом связи образуют *f*-элементы, имеющие часто более высокие к.ч. (6, 8, 9 и др.), чем *d*-элементы.

В состав лигандов (нейтральных и заряженных) входят электроотрицательные элементы периодической системы (O, N, S, P, F, Cl, Br, I, Se, Te, C и

др.), сообщающие лигандам неорганической и органической природы прежде всего донорные, а иногда и акцепторные свойства:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.

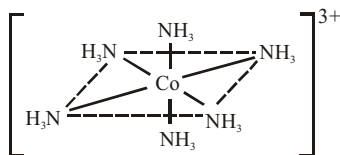
Лиганды, имеющие один донорный атом и занимающие одно координационное место во внутренней сфере, называются *монодентатными* ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), а лиганды с большим числом донорных атомов являются *полидентатными* ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ). Так, анион этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{H}_4\text{Edta}$



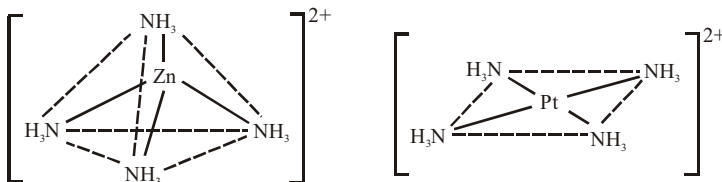
имеет шесть донорных атомов (два атома азота и четыре атома кислорода карбоксильных групп) и может проявить максимальную дентатность, равную шести ( $[\text{FeEdta}]^-$ ).

Полидентатные лиганды называют еще хелатирующими лигандами, а комплексы с такими лигандами – *хелатами*.

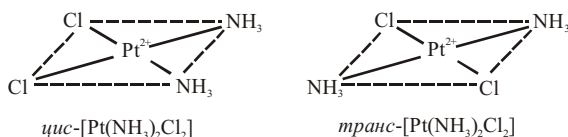
Некоторые комплексообразователи ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ) имеют постоянное значение к.ч., равное шести, а наиболее распространенной геометрической структурой таких комплексов является октаэдрическая:



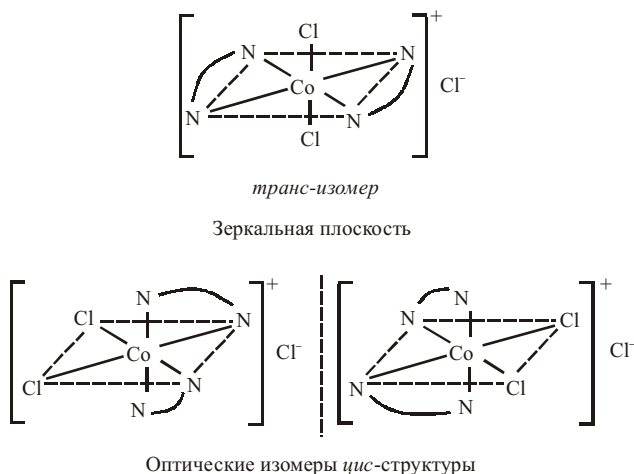
Комплексы, в которых у комплексообразователя к.ч. равно четырем ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ), имеют тетраэдрическую или плоскочетырёхугольную координацию:



У некоторых комплексов встречается наиболее важный вид изомерии внутренней координационной сферы – *стереоизомерия*. Стереизомеры имеют одинаковые химические связи, но различаются пространственным расположением этих связей. К стереоизомерии относится геометрическая, или *цис-транс-изомерия*, и оптическая изомерия. В *цис*-изомере одинаковые группы располагаются рядом друг с другом и имеют разных соседей, в *транс*-изомере одинаковые группы удалены и имеют одинаковых соседей:

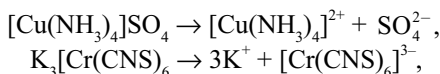


Оптические изомеры представляют несовместимые зеркальные изображения друг друга. Так, у комплекса  $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , имеющего *цис*- и *транс*-изомер, только *цис*-изомер обладает оптической изомерией:

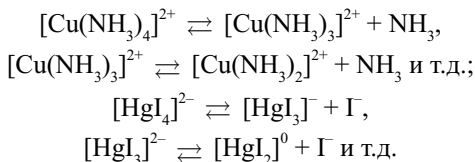


Если две структуры комплекса путем вращения можно совместить друг с другом, то они не являются изомерами.

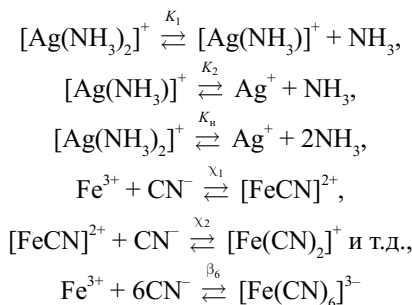
В растворах комплексные соединения диссоциируют как сильные электролиты на комплексный ион и противоионы (ионы с зарядом, противоположным заряду комплексного иона):



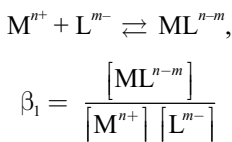
а комплексные катионы, анионы, нейтральные комплексы как слабые электролиты диссоциируют обратимо и ступенчато:



Равновесия реакций ступенчатой, общей диссоциации комплексной частицы или равновесия реакций ступенчатого, общего ее образования характеризуются ступенчатыми  $K_p$ , общими константами нестойкости  $K_n$  и ступенчатыми  $\chi_i$ , общими константами устойчивости  $\beta_i$  соответственно:



Константа равновесия, например, образования комплекса состава 1:1



является мерой изменения энтальпии, энтропии при реакции, а в общем мерой изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta_1.$$

Из последнего выражения видно, что чем больше величина константы устойчивости комплекса, тем отрицательнее значение  $\Delta G^0$ , тем значительнее сминуто вправо равновесие реакции комплексообразования, тем большая доля ионов  $M^{n+}$  и  $L^{m-}$  связывается в прочный комплексный ион  $[ML]^{n-m}$ .

Используя значения констант устойчивости или нестойкости (П. 9), можно судить о термодинамической стабильности комплексных ионов и молекул. Сравнивать необходимо устойчивость комплексов подобного состава (при этом условии общие константы устойчивости и нестойкости имеют одинаковую размерность).

Устойчивость комплексной частицы зависит от природы комплексообразователя и лигандов, их радиусов, зарядов. Из простых электростатических представлений для катионов  $s^2$ - и  $s^2p^6$ -типа следует предположить, что комплекс тем устойчивее, чем больше заряд и меньше размер ионов, входящих в его состав. Так, с увеличением заряда комплексообразователя возрастает устойчивость однотипных гидроксокомплексов (указан порядок константы устойчивости):

Комплекс	LiOH	MgOH <sup>+</sup>	YOH <sup>2+</sup>	ThOH <sup>3+</sup>
$\beta_1$	2	$10^2$	$10^7$	$10^{10}$ .

Устойчивость комплексов ионов металлов с одинаковым зарядом возрастает с уменьшением ионного радиуса металла:

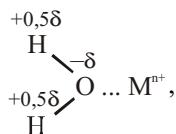
Комплекс	BeOH <sup>+</sup>	MgOH <sup>+</sup>	CaOH <sup>+</sup>	BaOH <sup>+</sup>
$\beta_1$	$10^7$	$10^2$	$3 \cdot 10^1$	4
$r_u, \text{Å}$	0,31	0,74	0,99	1,38.

Удобным критерием оценки комплексообразующей способности ионов металлов является величина ионного потенциала  $\phi$ , равная отношению заряда к радиусу иона. Чем больше величина  $\phi$ , тем выше устойчивость комплексов одинакового состава:

$M^{n+}$	Комплекс	$r_u, \text{Å}$	$\phi = Z/r_u$	$\beta_1$
Li <sup>+</sup>	LiOH <sup>0</sup>	0,60	1,7	2
Ca <sup>2+</sup>	CaOH <sup>1+</sup>	0,99	2,0	$3 \cdot 10^1$
Y <sup>3+</sup>	YOH <sup>2+</sup>	0,93	3,2	$1 \cdot 10^7$
Th <sup>4+</sup>	ThOH <sup>3+</sup>	1,02	4,0	$1 \cdot 10^{10}$ .

Размеры лиганда также влияют на устойчивость комплексов. Например, ион железа(III) образует более устойчивые комплексы с небольшими ионами  $F^-$  ( $\beta_{FeF_3^{2+}} = 10^6$ ), чем с большими по размеру ионами  $Cl^-$  ( $\beta_{FeCl_3^{2+}} = 2 \cdot 10^1$ ).

В случае нейтральных лигандов ( $H_2O$ ), которые связываются с ионом металла за счет притяжения к последнему отрицательно заряженного конца диполя лиганда



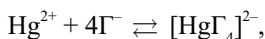
с повышением полярности лиганда увеличивается устойчивость комплекса. Обнаружено, что чем выше основность лиганда (прочнее им удерживается  $H^+$ ), тем прочнее комплексы образуются (ион  $M^{n+}$ , как и протон, будет прочнее связываться с более основным лигандом).

Описанный выше электростатический подход к рассмотрению образования связи  $M-L$  наиболее эффективен для комплексов ионов металлов класса «А», к которому относятся катионы с внешней электронной оболочкой типа  $s^2p^6$  ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и др.). Катионы класса «А» Пирсоном были названы жесткими кислотами. Они характеризуются высоким положительным зарядом, малым радиусом, низкой поляризуемостью и предпочитают при комплексообразовании связываться с подобными себе кислород-, фторид-, азотсодержащими (реже) лигандами ( $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $F^-$ ).

В комплексах катионов класса «В», к которому относятся  $d$ -катионы, 18-электронные катионы ( $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$  и др.), связь металл–лиганд имеет преимущественно ковалентный характер и описывается в рамках теорий ковалентной связи (теории валентных схем, молекулярных орбиталей). Теория кристаллического поля наиболее приемлема для описания химической связи в комплексах  $d$ - и  $f$ -металлов.

Для катионов класса «В» характерно образование связей с серо-, фосфор-, хлоридсодержащими лигандами. По Пирсону, мягкие кислоты – катионы класса «В», имеющие низкий положительный заряд, высокую поляризуемость, большой размер, преимущественно взаимодействуют с мягкими основаниями – лигандами с донорными атомами S, P, Cl, I, способными не только к  $\sigma$ -, но и к  $\pi$ -связыванию. Так, у галогенидных комплексов ртути(II) (катион класса «В»), образующихся по реакции





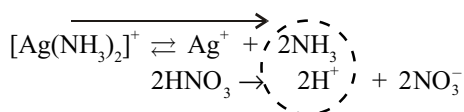
устойчивость возрастает в ряду  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  (в этом ряду возрастает «мягкость» лиганда). Это подтверждается увеличением общей константы устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}\Gamma_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}] [\Gamma^{-}]^4}$$

в указанном ряду комплексов:  $1,2 \cdot 10^{15}$ ;  $4,4 \cdot 10^{21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{29}$  соответственно.

Катионы класса «В» и катионы, занимающие промежуточное положение между катионами классов «А» и «В», образуют устойчивые комплексы с такими лигандами, как  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ .

Поскольку диссоциация комплексного иона является обратимым процессом, то удаление какого-либо иона или молекулы из сферы реакции за счет низкой растворимости, высокой летучести или очень слабой диссоциации образующегося продукта может разрушить комплекс. Так, если к раствору комплексной соли  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  прибавить раствор азотной кислоты, то наблюдается выделение осадка  $\text{AgCl}$ , поскольку протоны азотной кислоты связывают молекулы аммиака, образующиеся при диссоциации комплексного иона, в слабодиссоциирующий ион  $\text{NH}_4^+$ , сдвигая равновесие диссоциации комплекса вправо:

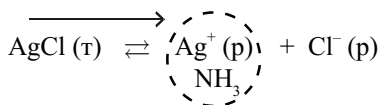


При этом в растворе увеличивается концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  и

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{ПР}_{\text{AgCl}}$$

В соответствии с правилом произведения растворимости в осадок выпадает  $\text{AgCl}$ .

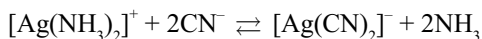
Если же к насыщенному раствору  $\text{AgCl}$  прибавить раствор аммиака, то за счет образования прочного аммиачного комплекса гетерогенное равновесие смещается в сторону растворения осадка:



Благодаря образованию прочных гидроксокомплексов происходит растворение в избытке гидроксидов щелочных металлов амфотерных гидроксидов, например:

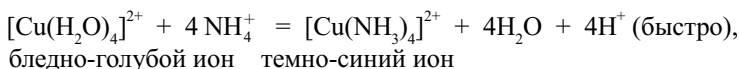


Разрушение комплекса может произойти в результате образования более прочного комплекса, т.е. комплекса с меньшей константой нестойкости (с большей константой устойчивости), например:

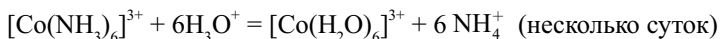


(константа устойчивости комплексного иона  $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$   $\beta_2 = 1,1 \cdot 10^7$ , а для иона  $[\text{Ag(CN)}_2]^-$   $\beta_2 = 7,1 \cdot 10^{19}$ ).

Важными реакциями в растворах комплексов являются реакции замещения лигандов внутренней координационной сферы на лиганд среды. Эти реакции протекают с разными скоростями. У лабильных комплексов замещение проходит быстро:



у инертных – медленно:



Инертные комплексы образуют кобальт(III), хром(III), платина(II, IV). Координационная сфера этих комплексов долго сохраняется в растворе, что позволяет изучить структуру и свойства комплексной частицы.

## 8.2. Подготовка к лабораторной работе № 10

1. Привести примеры комплексных соединений с комплексным катионом, анионом, катионом и анионом, а также примеры нейтральных комплексов. Назвать эти соединения по международной номенклатуре, для комплексной частицы записать выражения общих констант нестойкости ( $K_n$ ) и устойчивости ( $\beta$ ).

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов:  $[\text{Bi}^{3+}\text{I}_4]$ ,  $[\text{Cr}^{3+}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ,  $[\text{Pd}^{2+}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Известно, что из раствора комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  – только 2/3 количества хлора. Написать координационные формулы этих солей, уравнения диссоциации солей и комплексного иона.

4. Какие кислоты сильнее:  $\text{HCN}$  или  $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ;  $\text{HF}$  или  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ? Почему?

5. При действии на раствор  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  образуется осадок  $\text{NiS}$ , а при действии  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  на раствор  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  осадка не получается. Дать объяснения.

6. Составить формулы соединений: хлорид гексаакватитана(III); тетрахлороманганат(II) гексаамминхрома(III); тетрафенилборат(III) тетракис-(пиридин)платины(II); тринитротриамминкобальт.

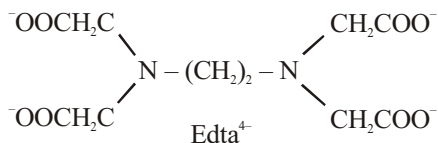
7. Для равновесия реакций образования комплексных ионов  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  записать выражения ступенчатых ( $\chi_i$ ) и общих ( $\beta_i$ ) констант образования.

8. Сколько геометрических изомеров имеют: тетраэдрический комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; плоский квадратный комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ; октаэдрический комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ ? Указать, имеются ли оптические изомеры у цис-, транс- $[\text{Co}(\text{En})_2\text{Cl}_2]^+$ .

9. Пользуясь правилом произведения растворимости, объяснить растворимость  $\text{HgI}_2$  в избытке раствора  $\text{KI}$ . Привести еще примеры растворения солей за счет комплексообразования.

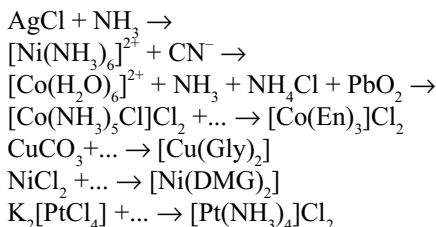
10. При добавлении раствора нитрата серебра к раствору, содержащему 0,04 моль соединения состава  $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ , осаждается 0,04 моль  $\text{AgCl}$ . По данным этого опыта составить формулу координационного соединения.

11. Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



в комплексе с лантаном (III) проявляет гексадентатность. Изобразить октаэдрическое расположение лиганда вокруг иона  $\text{La}^{3+}$  в комплексном ионе  $[\text{LaEdta}]^-$ .

12. Написать уравнения реакций, подобрать коэффициенты и указать (приблизительно) экспериментальные условия получения комплексных соединений:



(En – этилендиамин  $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$ ; Gly – глицин, аминокислота  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ ; DMG – диметилглиоксим  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ).

13. Составить краткий план выполнения лабораторной работы.

### 8.3. Лабораторная работа № 10. Получение и свойства комплексов

1. Образование и разрушение аммиачного комплекса серебра. В коническую пробирку к 2 каплям раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавить столько же 2 моль/л раствора  $\text{HCl}$  или  $\text{NaCl}$ . Отцентрифугировать осадок, слить маточный раствор, к осадку по каплям прибавлять концентрированный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций образования и растворения осадка  $\text{AgCl}$ . В пробирку с полученным раствором комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  прибавить по каплям раствор  $\text{HNO}_3$ . Написать уравнение реакции и объяснить образование осадка при прибавлении  $\text{HNO}_3$ .

2. Получение аммиачного комплекса меди(II). К 5 каплям раствора  $\text{CuSO}_4$  добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака, встряхивая каждый раз пробирку. Обратить внимание на образование зеленовато-голубо-

го осадка основного сульфата меди  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ , который затем растворяется в избытке аммиака с образованием комплекса. Каковы состав и окраска образующегося комплекса? Написать уравнения последовательно протекающих реакций. Полученный раствор разбавить равным объемом спирта, наблюдать выделение сульфата тетраамминмеди(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Слить раствор с осадка, испытать его растворимость в соляной кислоте (1:1). Почему изменяется окраска раствора? Как изменился состав внутренней координационной сферы? Написать уравнение реакции, дать название образующемуся комплексу.

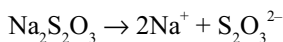
3. Получение гидроксида гексаамминникеля(II). Получить осадок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , прибавив к 3–4 каплям раствора  $\text{NiSO}_4$  такой же объем раствора  $\text{NaOH}$ . Осадок отцентрифугировать, капиллярной пипеткой удалить раствор. К осадку добавить 5–6 капель конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Что наблюдается? Сравнить окраску гидратированных ионов никеля в растворе  $\text{NiSO}_4$  с окраской полученного комплексного соединения. Присутствием каких ионов обусловлена окраска аммиачного раствора гидроксида никеля(II)? Написать уравнения реакций получения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и растворения его в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Какой из гидроксидов является более сильным основанием:  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  или  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ? Дать объяснения.

4. Получение гидросокомплексов металлов. В три пробирки внести по 2–3 капли солей  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и прибавить в каждую по несколько капель раствора  $\text{NaOH}$  до растворения осадков гидроксидов с образованием гидроксоанионов  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ . Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, объяснить причину растворения гидроксидов алюминия, цинка и хрома(III) в избытке  $\text{NaOH}$ . Почему таким свойством не обладает гидроксид  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ?

5. Получение дитиосульфатоаргентата натрия. В пробирку к 2–3 каплям раствора  $\text{AgNO}_3$  прибавить 3–4 капли разбавленного раствора  $\text{NaCl}$ . К полученному осадку  $\text{AgCl}$  по каплям прибавлять раствор тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до полного растворения  $\text{AgCl}$ . Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, растворение хлорида серебра в избытке  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Для рассуждений используйте гетерогенное равновесие



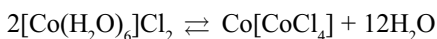
и смещение этого равновесия вправо (растворение  $\text{AgCl}$ ) за счет связывания ионов  $\text{Ag}^+$  в прочный комплекс с ионами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , внесенными в равновесную систему с раствором сильного электролита



Для подтверждения рассуждений сравнить общие константы нестойкости комплексов  $[\text{AgCl}_2]^-$  и  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  (П. 9).

6. Получение тетрайодомеркурата(II) калия. В две пробирки внести по 2–3 капли подкисленного раствора нитрата ртути(II), по отдельности прибавить в них по 2–3 капли раствора NaOH и сероводородной воды. Наблюдать выделение желтого осадка HgO и черного – HgS. Пробирки с осадками оставить в качестве контрольных. В отдельной пробирке к 6–8 каплям нитрата ртути(II) прибавить по каплям раствор KI. Отметить цвет образующегося осадка и его последующее растворение в избытке KI с образованием тетрайодомеркурата(II) калия. Написать уравнения реакций получения  $\text{HgI}_2$  и растворения его в избытке KI. Полученный раствор комплекса разделить на две части: к одной из них добавить несколько капель щелочи, ко второй – сероводородной воды. Что наблюдается? Сравнить действие NaOH и  $\text{H}_2\text{S}$  на растворы  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (контрольные пробирки) и  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ . Качественно объяснить наблюдаемые явления, принимая во внимание, что  $\text{PP}(\text{Hg}(\text{OH})_2) \approx 10^{-26}$ ,  $\text{PP}(\text{HgS}) \approx 10^{-52}$ ,  $K_{\text{H}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1,48 \cdot 10^{-30}$  ( $\beta_4 = 6,8 \cdot 10^{29}$ ).

7. Реакции замещения лигандов во внутренней сфере комплекса. В сухую пробирку внести несколько кристалликов соли  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и осторожно нагреть. Наблюдаемое изменение цвета вызвано реакцией



Каков тепловой эффект реакции замещения лигандов во внутренней координационной сфере? Какую окраску имеют комплексные ионы  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ? Охладить пробирку и прибавить несколько капель воды. Что наблюдается? Дать объяснения.

8. Обменные реакции в растворах комплексных соединений. К 1–2 каплям раствора сульфата меди (II) прибавить столько же раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить цвет образовавшегося осадка и написать уравнение реакции. Почему не произошло разрушения иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ ? Дать объяснения.

9. Восстановление гексацианоферрата(III) калия иодидом калия. К 8–10 каплям 0,1 моль/л раствора KI прибавить 6–8 капель 2 моль/л раствора HCl и 5–6 капель органического растворителя, а затем внести микрошпатель порцию кристаллов  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Раствор перемешать, отметить изменение окраски органического растворителя. Написать уравнение реакции,

учитывая восстановление комплексообразователя иодид-ионом и сохранение внутренней координационной сферы комплексного иона. Результаты выполненной реакции подтвердить значениями электродных потенциалов пар  $I_2/I^-$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ , определить ЭДС ( $\epsilon^0$ ) гальванического элемента, составленного из указанных пар. Подтвердить также расчетами, что для записанной вами самопроизвольно протекающей реакции в гальваническом элементе (и в пробирке)  $\Delta G_{\text{реак}}^0 < 0$ .

### *Синтезы комплексных соединений*

1. Получение хлорида гексаамминникеля(II). Растворить в минимальном объеме дистиллированной воды 2,5 г  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . К полученному раствору по каплям прибавлять конц.  $NH_4OH$  до полного растворения выпадающего осадка  $Ni(OH)_2$ . Приготовить 10 мл раствора, содержащего 5 мл конц.  $NH_4OH$  и 5 мл концентрированного раствора  $NH_4Cl$ , и 6 мл этого раствора прибавить к ранее полученному раствору. После отстаивания выпавший осадок отфильтровать, промыть осторожно оставшимся аммиачным раствором хлорида аммония, затем небольшим количеством этилового спирта. Соль  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$  высушить фильтровальной бумагой, взвесить, определить выход, провести идентификацию соединения доступными методами.

2. Получение триоксалатоферрата(III) калия  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ . Смешать концентрированные растворы оксалата калия и хлорида железа(III) в молярном стехиометрическом соотношении  $FeCl_3 : K_2C_2O_4 = 1 : 3$  (например, смешивают концентрированные растворы, содержащие 2,72 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и 5,53 г  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ). Смесь поместить для кристаллизации в эксикатор с конц.  $H_2SO_4$ . Выпавшие кристаллы отфильтровать, промыть небольшим количеством холодной воды и высушить над конц.  $H_2SO_4$  в эксикаторе. Синтез комплекса проводить в затемненном помещении или при красном свете. Объяснить почему.

### **8.4. Задания для самостоятельной работы**

1. Комбинируя частицы  $Co^{3+}$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2^-$  и  $K^+$ , можно получить семь координационных соединений, одно из которых  $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$ . Указать формулы шести других соединений.

2. Комплексы  $[M(AB)_2]$  и  $[M(AA)_2X_2]$  оптически активны. Доказать это, исходя из структуры комплексов.

3. Предсказать геометрическое строение следующих комплексов:  $[Co(CN)_6]^{3-}$  (диамагнитный);  $[NiF_6]^{4-}$  (два неспаренных электрона);  $[CrF_6]^{4-}$  (четыре неспаренных электрона);  $[AuCl_4]^-$  (диамагнитный);  $[FeCl_4]^-$  (пять неспаренных электронов);  $[NiF_6]^{2-}$  (диамагнитный).

4. Может ли комплекс быть устойчивым, но не инертным? Может ли он быть инертным, но неустойчивым? Привести примеры, объяснив разницу между кинетической инертностью и термодинамической стабильностью.

5. Что означают термины: хелатный комплекс, полидентатный лиганд, хелатный эффект?

6. Указать и обосновать, какие из перечисленных комплексов будут инертными, а какие лабильными:  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ ,  $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ ,  $[CoF_6]^{3-}$  (высокоспиновый),  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (низкоспиновый),  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$  (низкоспиновый).

7. Указать порядок уменьшения лабильности в рядах аналогичных комплексов данного набора комплексообразователей: а)  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ ; б)  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ; в) высокоспиновые комплексы  $Ca^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

8. Указать причину различия геометрической формы, окраски и магнитных свойств комплексов  $[NiCl_4]^{2-}$  и  $[PtCl_4]^{2-}$ .

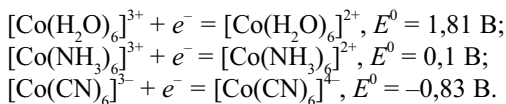
9. Объяснить причину наличия или отсутствия окраски для следующих пар комплексов:

а) бесцветный  $[Cu(NH_3)_2]^+$  и синий  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ;

б) слабо-розовый  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  и темно-синий  $[CoCl_4]^{2-}$ .

10. Изобразить электронную конфигурацию следующих комплексов с использованием каждой из трех теорий (BC, MO, ТКП):  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  (высокоспиновый),  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  (высокоспиновый) и  $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$  (низкоспиновый).

11. Для полуреакций приводятся стандартные восстановительные потенциалы:

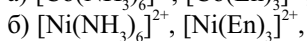
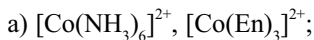


Расположить лиганды в порядке увеличения тенденции к стабилизации трехвалентного состояния кобальта; указать валентное состояние кобальта ( $Co^{2+}$  или  $Co^{3+}$ ), стабилизации которого будет способствовать цианид-ион.



12. Почему карбонилы таких металлов, как Mn, Re, Co, являются полимерными? Какими способами оксид углерода может быть связан с атомом металла?

13. Используя справочные данные по константам устойчивости комплексов



объяснить причину различия их устойчивости в каждом наборе и причину большей устойчивости комплексов никеля(II) по сравнению с комплексами кобальта(II).

## Тема 9

# ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Понятие структуры, или строения вещества, означает структуру атомов, молекул и построенных из них макроскопических тел.

Изучение строения материи (вещества и поля) является одним из важнейших направлений развития естествознания нашего века. Развитие физики микромира ведет к более глубокому пониманию макроскопических явлений, к раскрытию внутренних связей в макроскопических объектах, облегчает получение веществ с нужными свойствами. Получение и использование энергии атомного ядра было бы невозможным без изучения строения атома.

### 9.1. Развитие представлений об атомистической структуре материи и сложной структуре атома. Доквантово-механические модели строения атома, модель Бора атома водорода

*Атом* является мельчайшей структурной единицей материи, он не может быть разложен на более мелкие части в химических реакциях.

У древних мыслителей представление об атомах возникло скорее как философское понятие, чем как средство описания веществ и реакций. В учениях Демокрита, Лукреция материя рассматривалась состоящей из мельчайших неделимых частиц – атомов. Такие древнегреческие философы, как Платон и Аристотель (384–322 гг. до н.э.), материю считали непрерывной. Они полагали, что природа состоит из четырех элементов (начал): огня, земли, воздуха, воды – и любой элемент можно превратить в другой элемент, изменив его свойства (горячий, холодный, сухой, влажный).

Почти 18 веков научная мысль в Европе находилась под влиянием философских идей Платона и Аристотеля, которые отвергали атомистические воззрения на природу материи. Но шла большая экспериментальная работа (алхимики), накапливались сведения о том, как химические вещества реагируют друг с другом, разрабатывались количественные методы изучения химических реакций. Бойль, Лавуазье, Ломоносов создали фундамент новой химии: развили далее учение об элементах (Бойль, Лавуазье), молеку-

лах, атомах (Ломоносов), показали, что масса является фундаментальным свойством материи и сохраняется в химических реакциях.

Джон Дальтон (1766–1844) философское понятие об атомах превратил в реальность. Атомистическая теория Дальтона, опубликованная в 1803–1807 гг., была основана на экспериментальных наблюдениях и занимает господствующее положение в науке до наших дней. Укажем основные положения атомистической теории Дальтона.

1. Каждый элемент состоит из мельчайших частиц – атомов.
2. Все атомы одного элемента одинаковы. Атомы различных элементов имеют разные массы.
3. В результате химических реакций атомы одного элемента не разрушаются, не превращаются в атомы другого элемента; в реакциях не возникают новые атомы.
4. Соединения образуются в результате комбинации атомов двух или нескольких элементов.
5. В определенном соединении относительные количества атомов разного вида и вид этих атомов всегда постоянны.

С атомистической теорией Дальтона согласуются законы сохранения материи, постоянства состава и кратных отношений.

Теория Дальтона, рассматривающая атом как неделимый объект, представляла атомистическую картину строения материи, но накапливались данные, свидетельствующие о том, что атом обладает внутренней структурой, т.е. сам состоит из мельчайших частиц.

Началу современной атомистики, основанной на сложной структуре атома, способствовал ряд физических открытий: открытие Рентгеном (1895 г.) X-лучей, не отклоняющихся в магнитном поле; открытие Беккерелем (1896 г.) явления радиоактивности, являющегося одним из доказательств сложного строения атома; открытие катодных лучей (электронов) Дж.Дж. Томсоном (1897 г.), возникающих в разрядной трубке независимо от того, из какого вещества сделан катод.

На основании указанных открытий возникли первые модели строения атома. Согласно модели Дж.Дж. Томсона (1909 г.) атом представлялся в виде облака положительного заряда, в которое внедрены электроны. Томсон предположил слоистое строение атома (в облаке положительного заряда электроны располагались концентрическими кольцами).

Исследуя явление радиоактивности, Эрнест Резерфорд установил три вида излучения –  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ),  $\beta$  ( $e^-$ ),  $\gamma$  (жесткое излучение). В опытах Резер-

форда и его сотрудников было показано отклонение  $\alpha$ -частиц при прохождении через тонкую металлическую фольгу (Au), что было связано с наличием у атомов металла положительно заряженного ядра, радиус которого близок к  $10^{-13}$  см при радиусе атома  $\sim 10^{-8}$  см.

Из экспериментов с рассеянием  $\alpha$ -частиц фольгой золота родилась планетарная модель атома Резерфорда: в центре атома находится положительно заряженное ядро, которое окружено отрицательными зарядами – электронами.

Но классическая физика не могла объяснить представленную модель, так как необходимость вращения электронов вокруг ядра (как планет вокруг Солнца) приводит к противоречиям. Если электрон с зарядом  $e$  и массой  $m_e$  вращается по орбите радиуса  $r$  со скоростью  $v$  вокруг ядра (заряд ядра  $Ze$  в единицах электрона), то кулоновская сила притяжения электрона к ядру по второму закону механики приводит к центростремительному ускорению:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}.$$

Движущийся при вращении с ускорением электрон по законам классической теории электромагнитного поля должен излучать электромагнитные волны, терять энергию и по спирали приближаться к ядру. С уменьшением радиуса орбиты должна расти частота

$$\nu = \frac{v}{2\pi r},$$

и излучение атома должно быть представлено в широкой полосе частот. Но экспериментальные исследования указывают, что излучение отдельного атома дает линейчатый спектр, т.е. в излучении представлены только отдельные частоты.

Таким образом, модель атома Резерфорда не могла быть объяснена существующими теориями классической физики, согласно которым эта модель приводит к неустойчивости атома и противоречит экспериментальным данным по атомным спектрам излучения. Появление квантовой теории Планка (1900 г.) и теории относительности Эйнштейна (1905 г.) позволило обобщать структуру материи с новых позиций.

В начале XX в. ученые пришли к выводу, что радиоволны, инфракрасные лучи, видимый свет, ультрафиолетовое излучение, рентгеновские и гам-

ма-лучи представляют собой электромагнитные волны различной длины, распространяющиеся с одинаковой скоростью  $c \approx 300000 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ . Процесс распространения волны характеризуется длиной волны  $\lambda$ , амплитудой  $a$  и частотой  $\nu$ , равной числу колебаний движущейся волны, которые проходят через какую-либо фиксированную точку за единицу времени (рис. 43).

Известно, что все сильно нагретые твердые тела испускают излучение. Планк изучал спектр света, который испускается нагретыми предметами, в частности так называемым абсолютно черным телом, обладающим идеальными излучательными свойствами. Простейшая модель абсолютно черного тела представляет собой полую металлическую сферу с небольшим отверстием. При нагревании металлической сферы до определенной температуры наблюдают спектр света, излучаемый через отверстие в сфере.

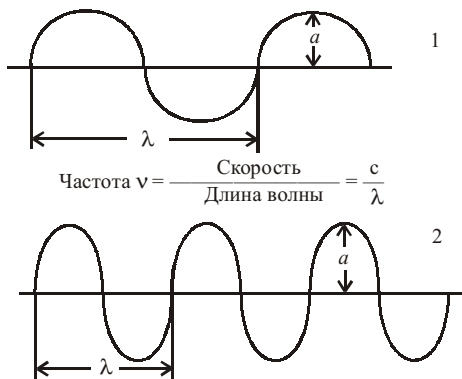


Рис. 43. Электромагнитные волны: 1 – профиль бегущей волны в фиксированный момент времени; 2 – волна более короткой длины (и, следовательно, большей частоты)

Из рис. 44 видно, что при нагревании сферы до 4000 К (температура светящейся нити в лампе накаливания) интенсивность света максимальна в его красной части; при нагревании до 6000 К (температура поверхности Солнца) – в зеленой части.

Полученные результаты не согласовывались с волновой теорией света, по которой интенсивность излучения должна непрерывно возрастать с увеличением частоты (уменьшением длины), как показано на рис. 44 (кривая 1).

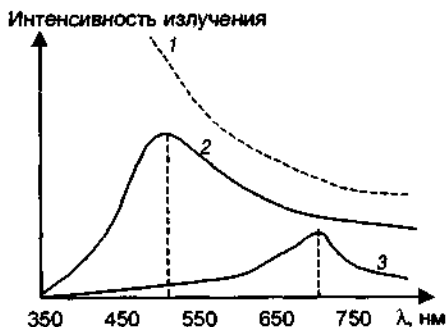


Рис. 44. Спектр излучения абсолютно черного тела:  
 1 – кривая излучения, предсказываемая волновой теорией света;  
 2,3 – спектры излучения при 6000 и 4000 К

Для объяснения этого несоответствия теории и практики Планку пришлось постулировать, что энергия электромагнитного излучения передается порциями (квантами). Энергия одного кванта излучения пропорциональна частоте излучения

$$E = h\nu,$$

где коэффициент пропорциональности  $h$  называется постоянной Планка,  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Постоянная Планка является мерой дискретности и фундаментальной постоянной природы.

Согласно теории Планка излучение с высокими частотами может испускаться только группой атомов (осцилляторами) с большой энергией, а поскольку вероятность существования групп атомов с большими колебательными энергиями должна быть низкой, то и вероятность существования осцилляторов с высокими частотами мала, поэтому спектральная кривая интенсивности при высоких частотах спадает.

Идея Планка о том, что энергия тела квантуется и является дискретным свойством материи, была подтверждена в 1905 г. Эйнштейном, который объяснил явление фотоэффекта: даже самые интенсивные пучки красного света не могут выбивать электроны из некоторых металлов в отличие от малоинтенсивных, но имеющих высокую энергию пучков синего света (кванты синего света – фотоны – имеют частоту и энергию выше, чем кванты

красного света). Кинетическая энергия электронов, вызывающих явление фотоэффекта, зависит не от интенсивности излучения, а от частоты света:

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - A$$

( $A$  – работа выхода электрона, т.е. количество энергии, необходимое для того, чтобы разорвать связь электрона с кристаллической решеткой металла).

В модели атома водорода Бором (1913 г.) были использованы как классические, так и квантовые идеи. Эта модель объяснила устойчивость модели атома Резерфорда, природу спектра атома водорода. По модели атома водорода, предложенной Бором, электрон с массой  $m_e$  движется по стационарной орбите со скоростью  $v$  на расстоянии  $r$  от ядра с массой  $m_y$  (рис. 45). При линейной скорости  $v$  электрон обладает угловым моментом  $m_e v r$ .

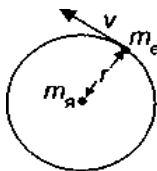


Рис. 45. Модель атома водорода по Бору

В своей теории Бор выдвинул два постулата. Согласно первому постулату движение электрона в атоме водорода ограничено набором устойчивых орбит, в центре которых находится ядро. Для электрона в атоме водорода допустимы только такие орбиты, на которых угловой момент количества движения электрона квантуется, т.е. представляет собой целочисленное значение, кратное постоянной Планка, деленной на  $2\pi$ :

$$m_e v r = n \left( \frac{h}{2\pi} \right) = n\hbar,$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ;  $\hbar = h/2\pi$ .

Приравняв силу притяжения электрона к ядру центростремительной силе:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

и решая совместно систему двух приведенных уравнений, можно найти выражение для скорости электрона на стационарной орбите

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

и значение радиуса орбиты движущегося электрона

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e Z e^2}.$$

Пример 1. Вычислить радиус первой боровской орбиты и скорость движения электрона на ней в атоме водорода.

*Решение.* Для атома водорода ( $Z = 1$ ) радиус первой боровской орбиты ( $n = 1$ )

$$r = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} =$$

$$= \frac{(6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{4 \cdot (3,14)^2 (9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг})(1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,529 \text{ \AA}$$

(1 Дж = 1 кг·м<sup>2</sup>·с<sup>-2</sup>; 1 \AA = 10<sup>-8</sup> см; 1 Кл = 3·10<sup>6</sup>·10<sup>-3/2</sup> м<sup>3/2</sup>·кг<sup>1/2</sup>).

Скорость электрона на первой орбите

$$v = \frac{e^2}{\hbar} = \frac{2\pi e^2}{h} = \frac{2 \cdot 3,14 (1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})^2}{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 2,185 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Величина радиуса первой боровской орбиты принята за атомную единицу длины:  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ .

Полная энергия электрона на стационарной орбите равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \left( - \frac{Ze^2}{r} \right).$$

После подстановки в уравнение для полной энергии электрона полученных ранее выражений для скорости  $v$  и радиуса орбиты  $r$  имеем

$$E = - \frac{1}{2} \frac{m_e Z^2 e^4}{n^2 \hbar^2} = - \frac{Z^2}{n^2} R',$$

где постоянная величина  $R'$  в расчете на атом составляет



$$\begin{aligned}
 R' &= \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} = \frac{2 \cdot (3,14)^2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} (1,6022 \cdot 10^{-19})^4 \text{ кг(Кл)}^4}{(6,6262 \cdot 10^{-34})^2 \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2} = \\
 &= \frac{2,694 \cdot 10^{-38} \text{ кг(Кл)}^4}{\text{кг}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}^{-4} \cdot \text{с}^2} = \frac{2,694 \cdot 10^{-38} \cdot 8,1 \cdot 10^{19} \text{ кг} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{кг}^2}{\text{кг}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}^{-4} \cdot \text{с}^2 \cdot \text{с}^4} = \\
 &= 2,182 \cdot 10^{-18} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} = 2,182 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/атом}.
 \end{aligned}$$

Для моля атомов

$$R' = 2,182 \cdot 10^{-18} \text{ Дж/атом} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль} = 1312 \text{ кДж/моль}.$$

Для атома водорода  $Z = 1$  и поэтому

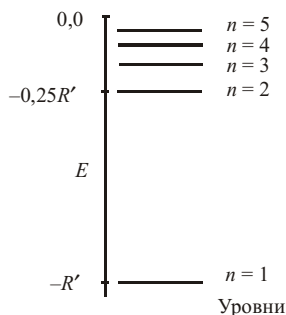
$$E = -\frac{R'}{n^2}.$$

Из последнего выражения видно, что энергия электрона в атоме водорода оказывается ограниченной определенными значениями (т.е. она квантована). Целое число  $n$ , определяющее такие квантованные значения энергии, называется главным квантовым числом.

Выразим определенные значения энергии, которые может принимать электрон в атоме водорода при различных значениях  $n$ , в единицах  $R'$  и в кДж/моль:

Значение $n$	1	2	3	4	5
$E, R'$	$-R'$	$-0,25 R'$	$-0,11 R'$	$-0,06 R'$	$-0,04 R'$
$E, \text{кДж/моль}$	-1312	-328	-145,8	-82,0	-52,5

Из выражения для энергии  $E = -R' / n^2$  видно, что по мере приближения  $n$  к бесконечности энергия электрона  $E$  стремится к нулю. Таким образом, энергия полностью удаленного из атома электрона приравнивается к нулевому энергетическому уровню. Так как для удаления электрона из атома необходимо затратить энергию, то связанный в атоме электрон должен обладать меньшей, чем нулевая, энергией, т.е. энергия связанного электрона в атоме отрицательна. Поэтому диаграмма квантованных уровней энергии электрона в атоме водорода относительно ядра будет иметь вид



Пример 2. Пользуясь теорией Бора, определить энергию основного состояния атома водорода и вычислить его энергию ионизации.

*Решение.* Для основного состояния (первый энергетический уровень в атоме водорода,  $n = 1$ )

$$E_1 = -\frac{R'}{1^2} = -1312 \text{ кДж/моль}$$

(см. вычисление  $R'$  выше).

Энергия ионизации  $E_{\infty}$  – энергия, необходимая для удаления электрона из атома, т.е. для перевода электрона из квантового состояния с  $n = 1$  в состояние с  $n = \infty$  :

$$E_{\infty} = E_{\infty} - E_1 = 0,00 - (-1312) = +1312 \text{ кДж/моль.}$$

Согласно второму постулату Бора, поглощение и испускание энергии атомом водорода происходит при переходе электрона из одного квантового состояния в другое.

Испускаемая электроном энергия при его переходе из состояния с квантовым числом  $n_2$  в более низкое состояние с  $n_1$  равна разности между энергиями этих двух состояний:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{R'}{n_2^2} - \left(-\frac{R'}{n_1^2}\right) = -R' \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right).$$

Испускаемый свет в соответствии с теорией Планка квантуется, поэтому

$$\Delta E = - R' \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = h\nu = hc\bar{\nu},$$

где волновое число  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ , а  $\lambda = c/\nu$ .

Если обе части полученного выше уравнения для  $\Delta E$  разделить на  $hc$ , то получается эмпирическое уравнение Ридберга, позволяющее определять положение всех линий спектра атомарного водорода:

$$\bar{\nu} = \frac{R'}{hc} \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где величина  $R'/hc$  равна постоянной Ридберга  $R_H$ , экспериментальное значение которой составляет  $109677,581 \text{ см}^{-1}$ . Пользуясь теорией Бора, можно вычислить постоянную Ридберга:

$$R_H = \frac{R'}{hc} = \frac{2\pi m_e e^4}{h^3 c} = 109737,3 \text{ см}^{-1}.$$

Хорошая сходимость экспериментально определенной постоянной Ридберга и вычисленной из теории Бора подтверждает, что свет поглощается и излучается только с характерным волновым числом.

Если газообразный водород нагреть до высокой температуры или пропустить через него электрический разряд, то происходит диссоциация молекул водорода на атомы и наблюдается испускание излучения с определенными длинами волн. Спектр такого излучения называется атомным спектром испускания или эмиссионным спектром. Бор установил соответствие между линиями атомного спектра и энергиями электронов в атомах. Электрон в атоме имеет не произвольные, а только определенные фиксированные значения энергии (квантовые уровни), которым Бор приписал определенное квантовое число  $n$ .

В спектре испускания атома водорода (рис. 46) можно различить три группы линий (серии).

Переходы электронов, возбужденных нагреванием или электрическим разрядом атомов водорода, из возбужденных состояний ( $n = 2, 3, 4, 5$  и т.д.) в основное состояние ( $n = 1$ ) дают серию линий Лаймана в ультрафиолетовой области спектра; переходы с высокорасположенных энергетических

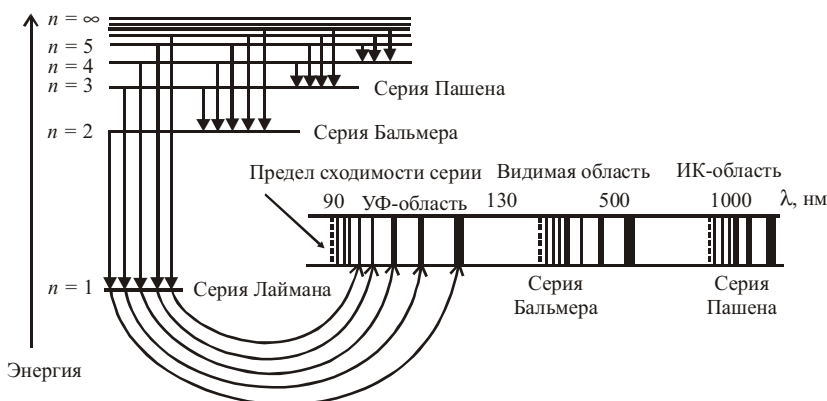


Рис. 46. Соответствие между электронными переходами и спектральными линиями в атомном спектре испускания водорода

уровней ( $n = 3, 4, 5, 6$  и т.д.) в первое возбужденное состояние ( $n = 2$ ) дают серию линий Бальмера в видимой области спектра; а переходы электронов с верхних уровней ( $n = 4, 5, 6$  и т.д.) на уровень с  $n = 3$  дают серию Пашена в инфракрасной области.

Поскольку по мере увеличения квантового числа  $n$  энергетические уровни электрона в атоме водорода сближаются, то и в спектре линии каждой серии с уменьшением длины волны  $\lambda$  приближаются к некоторому пределу, что указано пунктирными линиями на рис. 46.

Частота каждого испускаемого фотона зависит от разности энергий тех уровней  $a$  и  $b$ , между которыми совершается переход,

$$\Delta E = E_a - E_b = h\nu.$$

Так, электрон одного возбужденного атома водорода, переходя на все более низкие уровни, может последовательно испустить фотоны нескольких серий. Поэтому в атомарном спектре испускания раскаленного водорода присутствуют все серии линий.

В спектре поглощения атомарного водорода при низких температурах (почти все атомы водорода находятся в основном состоянии) наблюдаются только линии серии Лаймана, поскольку все поглощение связано с переходами с основного ( $n = 1$ ) на более высокие уровни.

Модель атома водорода Бора утвердила идеи Планка о квантовании энергии, объяснила линейчатый характер атомарного спектра водорода, обусловленный электронными переходами между орбитами с разной энергией.

Дальнейшее развитие теории и экспериментальной техники способствовало совершенствованию представлений о строении атома.

## 9.2. Основы квантовой механики.

### Квантово-механическая модель атома водорода

В отличие от классической в квантовой механике рассматривается корпускулярно-волновой дуализм, или двойственная природа электрона; дискретность или квантование энергии и вероятностный характер поведения микрочастиц.

#### 9.2.1. Двойственная природа света и вещества

В начале XX в. было очевидно, что вещества построены из отдельных дискретных частиц (атомов, электронов, ядер, элементарных частиц ядра).

Свет рассматривался как совокупность волн, распространяющихся в пространстве с постоянной скоростью. В определенных условиях он также способен проявить корпускулярные, присущие частицам, свойства. Свет обладает инерционной массой (опытами Лебедева было обнаружено давление света на отражающие и поглощающие тела) и тяжелой массой (отклонение света при прохождении вблизи Солнца). Свет, с одной стороны, представляет волновую форму движущейся материи, с другой – это поток движущихся частиц – фотонов, масса покоя которых равна нулю.

Для энергии фотона справедливы соотношения

$$\begin{aligned} E &= h\nu, \\ E &= mc^2 = mc \cdot c = p \cdot c, \end{aligned}$$

где  $p = mc$  – импульс фотона,  $pc = h\nu$ .

Подставив в равенство  $\lambda = c/\nu$  значение частоты фотона  $\nu = pc/h$ , получим выражение для длины волны фотона:

$$\lambda = \frac{h}{p}.$$

Французский физик Луи де Бройль в 1924 г. выдвинул гипотезу, что все материальные объекты обладают волновыми свойствами, что с каждой частицей связана волна (волна материи). Тогда соотношение между массой электрона  $m_e$ , его скоростью  $v$  и длиной волны  $\lambda$  будет иметь такой же вид, как и для фотона:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}.$$

Опыты Дэвиссона, Джермера, Тартаковского подтвердили волновую природу электронов, которые при прохождении металлической фольги дают такую же дифракционную картину, как и рентгеновские лучи.

Корпускулярные свойства электронов подтверждались опытами в камере Вильсона, в которой электроны оставляли трек.

Длина волны зависит от массы частицы и скорости ее движения. Определим длины волн движущихся электронов и бейсбольного мяча.

Пример 1. Электроны дают дифракционную картину, если они ускорены в поле с разностью потенциалов 40000 В, в результате чего электроны приобретают энергию 40000 эВ. Определить длину волны таких движущихся электронов.

*Решение.* Вначале выразим энергию электронов в джоулях:

$$E = 40000 \text{ эВ} \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{1 \text{ эВ}} = 6,409 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}.$$

Из соотношения для кинетической энергии  $E = \frac{m_e v^2}{2}$  найдем скорость электронов

$$v = \left( \frac{2E}{m_e} \right)^{1/2} = \left( \frac{2 \cdot 6,409 \cdot 10^{-15} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}}{9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} \right)^{1/2} = \\ = (1,407 \cdot 10^{16} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2})^{1/2} = 1,186 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Импульс, или количество движения электрона

$$m_e v = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \times 1,186 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 10,80 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Теперь с помощью соотношения де Бройля найдем длину волны электрона

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{10,80 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}} = 6,135 \cdot 10^{-12} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{с}}{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}} =$$

$$= 6,135 \cdot 10^{-12} \text{ м} = 0,06135 \text{ \AA}.$$

Таким образом, ускоренные электроны в поле с разностью потенциалов 40000 В должны давать дифракционные картины, которые характерны для электромагнитных волн с  $\lambda \approx 0,06 \text{ \AA}$ .

Пример 2. Вычислить длину волны де Бройля бейсбольного мяча массой 200 г, летящего со скоростью  $30 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

*Решение.* Из соотношения де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{6 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-34} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{с}}{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}} =$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-34} \text{ м} = 1,1 \cdot 10^{-24} \text{ \AA},$$

т.е. длина волны летящего мяча столь коротка, что невозможно обнаружить его волновых свойств.

Волны де Бройля не столько реальность, сколько хороший математический прием, описывающий поведение микрочастиц. Представление де Бройля о стоячих волнах подтверждало постулат Бора о квантовании углового момента электрона. Стоячие волны могут существовать (не погашаться) на орбите только при условии, что в длину орбиты укладывается целое число длин волн

$$2\pi r = n\lambda.$$

Подставив в выражение устойчивости орбиты электрона в атоме водорода  $2\pi r = n\lambda$  значение длины волны электрона

$$\lambda = h/m_e v,$$

получим математическое выражение для углового момента электрона, квантование которого Бором было введено интуитивно:

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar.$$

Корпускулярно-волновой дуализм (двойственность) присущ всем макро- и микрообъектам материального мира; в зависимости от размеров объекта преобладает корпускулярный или волновой тип его поведения.

Двойственная природа микрочастиц – атомов, электронов, протонов, нейтронов, фотонов – означает, что микрочастицы нельзя рассматривать ни как обычную частицу, ни как обычную волну. Обычная частица движется по определенной траектории с определенной скоростью, а к волне – процессу распространения периодических возмущений в сплошной среде – понятие траектории неприменимо. Волне присуща периодичность в разных частях пространства, а частица действует как целое.

Поведение микрочастиц не может быть точно описано в рамках классической физики. Задачи движения микрочастиц позволяет решить квантовая механика, представляющая стройную систему взглядов, имеющая свои принципы, уравнения, математический аппарат. В создание квантовой механики большой вклад внесли такие ученые, как Планк, Бор, Гейзенберг, Шрёдингер, де Бройль, Борн, Дирак и др.

В квантовой механике справедлив закон сохранения энергии, массы, заряда, импульса и момента количества движения (МКД). Так, полная энергия электрона в атоме равна сумме кинетической и потенциальной энергий:

$$E = T + U = \text{const},$$

где  $T = mv^2/2 = p^2/2m$  (импульс  $p = mv$ ). Закон сохранения энергии можно записать в следующем виде:

$$\frac{p^2}{2m} - (E - U) = 0.$$

Это выражение является основой волнового уравнения Шредингера.

Рассмотрим основные положения квантовой механики и современную квантово-механическую модель атома водорода.

### 9.2.2. Принцип неопределенности Гейзенберга

Следствием корпускулярно-волновой двойственности материи является появление в квантовой механике *принципа неопределенности* (Гейзенберг,



1927 г.), согласно которому невозможно одновременно с абсолютной точностью определить положение и импульс любой микрочастицы.

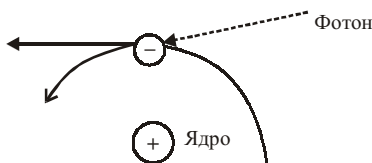
В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга произведение неопределенности координаты  $\Delta x$  и неопределенности импульса  $\Delta(mv_x)$  частицы должно быть не меньше постоянной Планка, деленной на  $4\pi$ :

$$|\Delta x| \cdot |\Delta(mv_x)| \geq h/4\pi$$

(имеется в виду движение частицы вдоль оси  $x$  со скоростью  $v_x$ ).

В мысленном опыте положение электрона в фиксированный момент времени может быть определено с помощью «супермикроскопа».

Минимальное воздействие на электрон при измерении его положения происходит при освещении электрона одним фотоном и наблюдении отраженного фотона.



Если электрон столкнется с фотоном света малой длины волны  $\lambda$  (рентгеновские, гамма-лучи), обладающим большой энергией и имеющим большой импульс, то импульс электрона мгновенно изменяется, т.е. чем короче длина волны фотона, тем точнее координата электрона ( $\Delta x$ ) и неопределеннее его импульс.

При столкновении электрона с длинноволновым фотоном ( $5000 \text{ \AA}$ ) малой энергии неопределенным является положение микрочастицы, так как атом имеет радиус порядка  $1 \text{ \AA}$ .

Пример 1. Электрон движется со скоростью  $10^6 \text{ м·с}^{-1}$ . Допустим, что удалось измерить положение электрона вдоль оси  $x$  с точностью до  $0,01 \text{ \AA}$ . Сравнить неопределенность импульса  $\Delta p_x$  электрона со значением его импульса  $p_x$ .

*Решение.* Импульс электрона, движущегося с указанной скоростью, равен

$$p = m_e v \approx 10^{-31} \text{ кг} \cdot 10^6 \text{ м·с}^{-1} \approx 10^{-24} \text{ кг·м·с}^{-1}.$$

Неопределенность установления импульса вычисляется в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга

$$\Delta p_x = \frac{h/4\pi}{\Delta x} \approx \frac{0,5 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}}{0,01 \cdot 10^{-10} \text{ м}} \approx 50 \cdot 10^{-24} \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$$

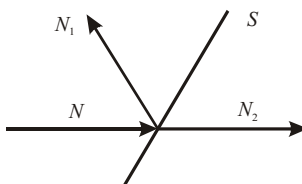
и, как видно, в 50 раз превышает само значение импульса электрона, т.е. при заданном способе наблюдения за микрочастицей при фиксированном значении ее положения велика неопределенность в установлении импульса микрочастицы.

Поскольку велика неопределенность в одновременном установлении положения и скорости электрона, необходимо отказаться от анализа траектории его движения. Выход можно найти, используя вероятностное описание поведения микрочастицы.

Вероятностные закономерности широко используются на практике, и в этих случаях отказываются от рассмотрения поведения единичных объектов и изучают поведение большой их совокупности, которое и определяет условия поведения системы в целом. Примерами таких систем являются: общий поток пассажиров, когда изучается не путь следования каждого пассажира, а интенсивность потока в данном направлении; давление газа на стенки сосуда.

*Вероятностью события* называется отношение числа благоприятных исходов к общему числу равновозможных исходов. Вероятность того, что произойдет какое-либо из нескольких несовместимых событий, равна сумме вероятностей рассматриваемых событий, а вероятность того, что произойдет сразу несколько событий, равна произведению вероятностей.

Можно рассмотреть опыт с пучком фотонов. Если на пути монохроматического света, содержащего  $N$  фотонов, поставить прозрачную пластинку  $S$ , то часть фотонов  $N_1$  может отразиться от этой пластинки, а часть —  $N_2$  — пройти через нее.



Вероятность  $W_1$  того, что часть  $N_1$  фотонов отразится от пластинки,

$$W_1 = \frac{N_1}{N},$$

вероятность  $W_2$  того, что часть  $N_2$  фотонов пройдет через нее,

$$W_2 = \frac{N_2}{N}.$$

Это значит, что поведение отдельной микрочастицы однозначно непредсказуемо; отражение при прохождении фотона – случайное событие; вероятность того, что с фотоном произойдет одно из двух событий, равно единице ( $W_1 + W_2 = 1$ ).

Итак, метод описания поведения микрочастицы в квантовой механике основан на двух положениях:

- 1) наши знания о поведении микрочастицы носят вероятностный или статистический характер;
- 2) движение микрочастицы имеет волновой характер.

### **9.2.3. Волновое уравнение Шредингера. Физический смысл квадрата волновой функции**

В квантовой механике движение микрочастиц описывают с помощью *волнового уравнения*. Химику важно понять способ нахождения решений уравнения и извлечения из них нужной информации.

В соответствии с принципом неопределенности свободный электрон может обладать определенным значением импульса, но координата будет совершенно неопределенной. Неопределенность координаты свободного электрона проявляется в том, что при точном ее измерении она с равной вероятностью принимает любое значение. Это же относится и к импульсу, скорости электрона, т.е. состояние электрона описывается не числами, задающими его координату, скорость, импульс и др. в данный момент времени, а некоторой функцией, характеризующей закон распределения вероятностей возможных значений какой-либо физической величины, чаще всего координаты. Эта функция  $\Psi(x, y, z)$  от координат  $x, y, z$  (не от времени) носит название *волновой функции* (пси-функции).

Волновое уравнение Шредингера, являющееся основным уравнением квантовой механики, имеет вид

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (9.1)$$

где  $\Psi$  – волновая функция электрона в атоме водорода, зависящая от параметров  $x, y, z$ , являющихся декартовыми координатами центра масс протона и электрона, и от переменных  $r, \theta, \phi$  (рис. 47), которые являются полярными координатами электрона по отношению к ядру;  $E$  – полная энергия электрона в атоме в системе отсчета протона, равная сумме кинетической  $T$  и потенциальной энергии  $U$ ;  $\hat{H}$  – оператор полной энергии, дающий указание некоторой последовательности математических действий над функцией  $\Psi$ .

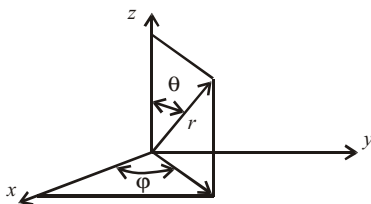


Рис. 47. Связь декартовых и полярных координат

Оператор полной энергии

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U},$$

где  $\hat{T}$  и  $\hat{U}$  – операторы кинетической и потенциальной энергии соответственно.

Если уравнение (9.1) описывает поведение электрона в трехмерном пространстве, то действие оператора кинетической энергии

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2$$

( $\nabla^2$  – дифференциальный оператор) на функцию  $\Psi$  сводится к взятию второй производной по координатам, умножению на величину  $-\hbar^2 / 2m_e$ , а действие оператора потенциальной энергии – просто к умножению  $\Psi$  на выра-

жение  $U = -Ze^2/r$ . В связи с этим уравнение (9.1) запишется в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \Psi = E\Psi. \quad (9.2)$$

Волновая функция  $\Psi(x, y, z)$  не зависит от времени, так как уравнение (9.1) является уравнением для стационарных состояний электрона. Поскольку энергия электрона в атоме квантуется, то может быть несколько функций ( $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ ), являющихся решениями уравнения (9.2), каждой из которых соответствует свое значение энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Дозволенная функция  $\Psi$ , являющаяся решением уравнения Шредингера, должна удовлетворять всем требованиям, вытекающим из определения функции: непрерывности, конечности, однозначности и обращения в нуль в точках, где электрон находиться не может. Функция должна быть такой, чтобы интеграл по всему пространству был конечным:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, y, z) \Psi^*(x, y, z) dx dy dz = \int \Psi \Psi^* dv = 1,$$

где  $\Psi^*$  – комплексносопряженная функция  $\Psi$ ;  $dv$  – элементарный объем.

Если выполняется записанное условие, то функция  $\Psi$  считается нормированной. Только для некоторых определенных значений энергии существуют такие физически приемлемые (удовлетворяющие всем вышеприведенным требованиям) волновые функции. Эти энергии стационарных состояний иногда называют собственными значениями энергии, а соответствующие волновые функции – собственными. Так, решение уравнения (9.2) для атома водорода приводит к собственному значению энергии  $E$ , которое определяется квантовым числом  $n$ :

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{2n^2 \hbar^2}.$$

Для основного состояния атома водорода ( $n = 1$ ) наблюдается полное совпадение значения энергии, полученного решением уравнения Шредингера, со значением энергии, вычисленным по уравнению Бора.

Волновое уравнение движения электрона, как и ньютоновские уравнения движения, не имеет вывода, оно угадано по интуиции, постулировано.

При решении этого уравнения были получены численные значения величин, которые можно определить экспериментально. Согласие между расчетом и экспериментом подтвердило правильность постулированного уравнения. Не следует удивляться тому, что постулаты квантовой механики непонятны. Это связано с тем, что при изучении свойств частиц микромира мы не можем опираться на прямой опыт.

Физический смысл функции  $\Psi$  связывают с вероятностью  $P$  нахождения электрона в данной точке  $(x, y, z)$ :

$$P = \Psi(x, y, z)\Psi^*(x, y, z).$$

Так как  $\Psi$  может иметь и мнимые значения, то, чтобы  $P$  была действительной величиной, функцию  $\Psi$  необходимо умножить на ее комплексно-сопряженную. Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке не может быть мнимой, поэтому если  $\Psi$  – действительная величина, то  $\Psi^* = \Psi$  и вероятность  $P = \Psi^2$ .

Взяв за основу вероятностные идеи принципа неопределенности, Борн постулировал, что квадрат амплитудной функции  $|\Psi|^2$  определяет относительную плотность вероятности обнаружения микрочастицы в точке с координатами  $(x, y, z)$ . Вероятность же обнаружения частицы в небольшом элементе объема  $dv = dx dy dz$  вокруг точки с координатами  $(x, y, z)$  определяется величиной  $|\Psi|^2 dv$ . Эти две величины связаны соотношением

$$|\Psi|^2 = \frac{\text{вероятность локализации } e^-}{\text{область локализации}} = \frac{|\Psi|^2 dv}{dv}$$

– функция плотности вероятности обнаружения частицы в определенной точке пространства  $(x, y, z)$ .

Сумма вероятностей нахождения электрона в каждой точке по всему пространству должна быть равна единице, поэтому

$$\int |\Psi|^2 dv = 1.$$

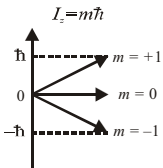
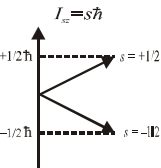
#### **9.2.4. Характеристика состояния электрона в атоме набором квантовых чисел. Атомные орбитали**

Хотя в квантовой механике электрон не рассматривается как дискретная частица с определенными положением в пространстве и скоростью, удобно считать, что в каждом возможном состоянии электрон обладает определен-

ным значением полной энергии  $E$ , величиной углового момента количества движения (МКД)  $I$ , проекцией углового момента  $I_z$  на некоторое направление  $z$  в пространстве (например на направление магнитного поля) и проекцией собственного момента количества движения (спина)  $I_{sz}$ . Указанные физические величины могут принимать лишь определенные значения, они изменяются дискретно, т.е. имеют квантованный характер изменения. Поэтому в квантовой механике в соответствие физическим величинам  $E, I, I_z, I_{sz}$  ставятся *квантовые числа*:  $n$  – главное квантовое число, определяющее энергию электрона;  $l$  – орбитальное квантовое число, которое задает величину орбитального МКД;  $m$  – магнитное квантовое число, связанное с проекцией углового МКД на некоторое фиксированное направление;  $s$  – спиновое квантовое число, связанное с  $I_{sz}$ .

*Спин* есть собственный МКД частицы, не связанный с ее движением в трехмерном пространстве. У электрона спин равен  $1/2$  в единицах  $\hbar$ : значению  $+1/2 \hbar$  соответствует направление вектора спинового момента по полю ( $\uparrow$ ), значению  $-1/2 \hbar$  – против поля ( $\downarrow$ ).

Итак, корпускулярно-волновая двойственность электрона приводит к следующим связям:

Физические величины	$E$	$I$	$I_z$	$I_{sz}$
Квантовые числа	$n$	$l$	$m$	$s$
Связь физических величин и квантовых чисел	$E = -\frac{\text{const}}{n^2}$	$I = \sqrt{l(l+1)}\hbar$		
Значения, принимаемые квантовыми числами	1, 2, 3, ..., $\infty$	0, 1, 2, 3, ..., $n-1$	$+l, \dots, +2, +1, 0, -1, -2, \dots, -l$	$+1/2$ или $-1/2$
Число значений, принимаемых соответствующим квантовым числом	Бесконечное множество	$n$	$2l + 1$	2

Каждое состояние электрона в атоме может быть описано определенной совокупностью квантовых чисел, как это показано в табл. 13.

Таблица 13

Характеристики состояния электрона в атоме водорода набором квантовых чисел

$n$	$l$	$m$	$s$
1	0 ( $s$ -состояние)	0	$\pm \frac{1}{2}$
2	0 ( $s$ -состояние)	0	$\pm \frac{1}{2}$
	1 ( $p$ -состояние)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$
3	0 ( $s$ -состояние)	0	$\pm \frac{1}{2}$
	1 ( $p$ -состояние)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$
	2 ( $d$ -состояние)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$
4	0 ( $s$ -состояние)	0	$\pm \frac{1}{2}$
	1 ( $p$ -состояние)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$
	2 ( $d$ -состояние)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$
	3 ( $f$ -состояние)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm \frac{1}{2}$

Функция  $\Psi_{n,l,m}$ , являющаяся решением уравнения Шредингера, зависит от трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и обычно называется *орбиталью*. Эта функция (орбиталь) описывает пространственное распределение электронной плотности вокруг ядра. Сгруппируем орбитали в атоме водорода по квантовым уровням и подуровням. Как видно из табл. 13, одному значению энергии (например, для уровня с  $n = 3$ ) отвечает несколько электронных состояний – подуровней ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подуровни соответственно). Состояния, имеющие одинаковую энергию, называются *вырожденными*. Поскольку определенному значению  $l$  отвечает  $2l + 1$  различных значений магнитного квантового числа  $m$ , то каждое  $l$ -состояние (подуровень) орбитально  $(2l + 1)$ -кратно вырождено, а кратность вырождения  $n$ -го уровня энергии составляет

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Квантование уровней и подуровней энергии электрона в основном состоянии атома водорода можно выразить в виде диаграммы I (рис. 48), нанеся в произвольном масштабе значения энергии уровней.



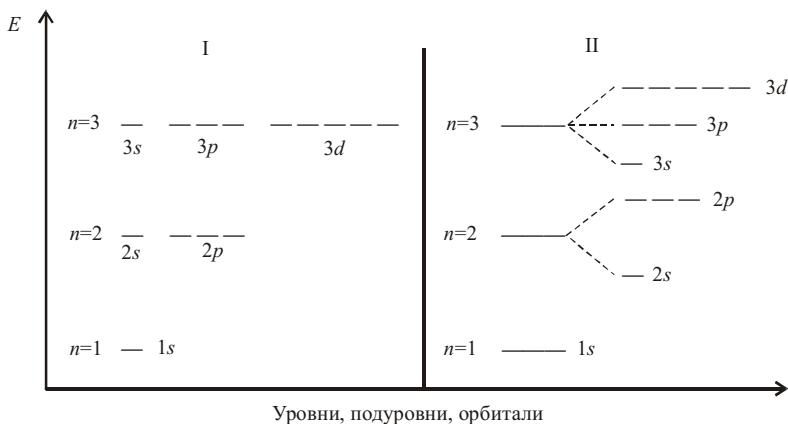


Рис. 48. Квантование уровней и подуровней энергии:  
I – основное состояние атома водорода; II – многоэлектронный атом

В атоме водорода (одноэлектронная система) при  $n = 2$ , например, собственное значение энергии трех  $p$ -состояний совпадает со значением энергии  $s$ -состояния (вырождение), т.е. энергия атома водорода зависит только от квантового числа  $n$ :

$$E = -\frac{\text{const}}{n^2}.$$

В многоэлектронных системах, где имеется межэлектронное отталкивание, вырождение уровней снимается (рис. 48, II). Энергетическая диаграмма II указывает, что энергия электрона в атоме зависит не только от значения главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального квантового числа. При данном значении  $n$ , например  $n = 3$ , энергетический уровень расщепляется (квантуется) на несколько подуровней ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -подуровни), а каждому подуровню (состоянию) отвечает определенное число орбиталей, равное числу значений, которое принимает магнитное квантовое число для данного  $l$ :  $s$ -подуровень характеризуется одной  $s$ -функцией ( $m = 0$ ), т.е. одной орбиталью;  $p$ -подуровень – тремя  $p$ -функциями ( $m: 0, -1, +1$ ), т.е. тремя орбиталями;  $d$ -подуровень – пятью орбиталями ( $m: -2, -1, 0, +1, +2$ ) и т.д. Основной энергетический уровень ( $n = 1$ ) совпадает с подуровнем ( $s$ -состояние) и с  $s$ -орбиталью.

Если волновое уравнение для атома водорода выразить в сферических полярных координатах  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$ , связанных с декартовыми координатами  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рис. 47), то решением уравнения будет волновая функция общего вида

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \vartheta(\varphi).$$

Радиальная часть этой функции  $R(r)$  показывает форму зависимости волновых функций атома водорода от координаты  $r$ , т.е. как волновая функция  $\Psi$  изменяется с расстоянием  $r$  от центра атома. Азимутальная часть  $\Theta(\theta)$  представляет функцию, описывающую изменение  $\Psi$  в широтном направлении (если для описания атома взять такую же координатную систему, как для Земли). Третья функция  $\vartheta(\varphi)$  определяет, как волновая функция  $\Psi$  изменяется по долготе атома.

Проще представить волновую функцию, полученную решением уравнения Шредингера, состоящей из радиальной и угловой частей:

$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

Такая запись показывает, что радиальная зависимость волновой функции связана с квантовыми числами  $n$  и  $l$ , а зависимость волновой функции от углов определяется квантовыми числами  $l$  и  $m$ . Величина

$$\Psi^2 dv = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \varphi)$$

характеризует вероятность того, что электрон можно обнаружить в элементе объема  $dv$ , окружающем точку с координатами  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ .

Так как трудно изобразить графически функцию трех переменных ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ ), то удобным, хотя и приближенным, является представление орбиталей с помощью полярных диаграмм угловых частей волновой функции.

Для  $s$ -состояния  $l = 0$  и момент количества движения  $I = \sqrt{l(l+1)} = 0$ , т.е. это состояние характеризуется отсутствием вращательного движения, волновая функция зависит от  $r$  и не зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Для  $s$ -состояния функция  $\Psi^2 = R^2(r)dr$  обладает сферической симметрией (рис. 49) и, следовательно,  $s$ -электронное облако сферически симметрично.

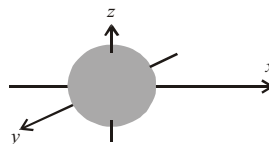


Рис. 49. Характер изменения волновой функции  $\Psi^2(r)$  в разных направлениях от ядра ( $s$ -состояние)

Сечение такой сферы плоскостью  $xz$  (плоскостью рисунка) дает окружность, называемую просто  $s$ -орбиталью:



*Орбиталь* – это волновая функция  $\Psi$ , имеющая определенный математический вид. Например, для атома водорода ( $Z = 1$ ) при наборе квантовых чисел  $n = 1$ ;  $l = 0$ ;  $m = 0$  ( $1s$ -состояние) решением уравнения Шредингера является волновая функция (радиальная) вида

$$\Psi_{1s}(r) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

угловая волновая функция для этого состояния представляет постоянную величину  $(2\sqrt{\pi})^{-1}$ , поэтому полная функция  $\Psi_{1s}(r) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$ .

При  $n = 2$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$  ( $2s$ -состояние) волновая радиальная функция  $\Psi_{2s}$  ( $2s$ -орбиталь), являющаяся решением волнового уравнения, имеет вид

$$\Psi_{2s}(r) = 2^{-3/2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}},$$

угловая волновая функция  $(2\sqrt{\pi})^{-1} = \text{const}$  (нет зависимости от углов  $\theta$  и  $\varphi$ ).

Для  $2p$ -состояния атома водорода (например,  $2p_x$ ) уже имеется угловая зависимость волновой функции ( $p$ -орбитали не обладают сферической симметрией):

$$R(r) = \Psi_{2p_x}(r) = \frac{1}{2} \cdot 6^{-1/2} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

(радиальная часть волновой функции),

$$Y(\theta, \varphi) = \Psi_{2p_x}(\theta, \varphi) = 2^{-1} \cdot 3^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot \cos\theta$$

(угловая часть волновой функции),

в общем виде

$$\Psi_{2p_x} = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi).$$

Главное квантовое число  $n$  не только определяет энергию электрона на квантовом уровне, но и является мерой радиального расстояния электронной плотности от ядра. Радиальная зависимость  $1s$ -,  $2s$ - и  $3s$ -функций (орбиталей) показана на рис. 50, из которого видно, что  $1s$ -функция никогда не пересекает нулевую линию;  $2s$ -функция пересекает ее один раз, а  $3s$ -функция – два раза.

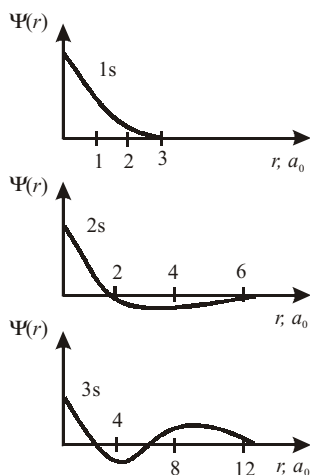
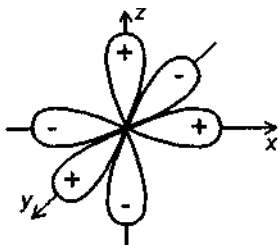


Рис. 50. Зависимость радиальной волновой  $ns$ -функции от расстояния  $r$  электрона от ядра

Форма каждой орбитали определяется как радиальной, так и угловой частью волновой функции. Все  $s$ -орбитали сферически симметричны, так как их волновая функция не зависит от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Поскольку знак волновой функции меняется в зависимости от угла, то  $1s$ -функция по всему пространству положительна (рис. 51).

Радиальные части волновых функций электронов со значениями  $l > 0$  сходны с радиальными частями  $s$ -функций, но угловые части уже не являются постоянными. Так, существуют три  $p$ -состояния с  $m = +1, 0, -1$  и угловые части  $Y^2(\theta, \varphi)$  трех  $p$ -функций, зависящие от углов  $\theta$  и  $\varphi$ , не являются сферически симметричными, а образуют гантелеобразные поверхности (рис. 51). При сечении этих поверхностей соответствующими плоскостями

получают  $p$ -орбитали, имеющие выделенные направления вдоль осей и лежащие во взаимно-перпендикулярных друг другу плоскостях:



Каждое из  $p$ -состояний характеризуется осевой симметрией распределения электронного заряда относительно ядра (ядро обозначено точкой) с наибольшей плотностью вдоль оси, т.е. электрон в  $p$ -состоянии большую часть времени проводит вблизи оси. Форма электронного облака  $p$ -состояния напоминает вытянутую «восьмерку». Каждая  $p$ -орбиталь имеет узловую плоскость – плоскость нулевой электронной плотности (например, для  $p_x$ -орбитали узловой плоскостью является плоскость  $yz$ ).

Для  $d$ -состояния (этих состояний пять, так как  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ ) распределение электронного облака еще более отличается от сферического.

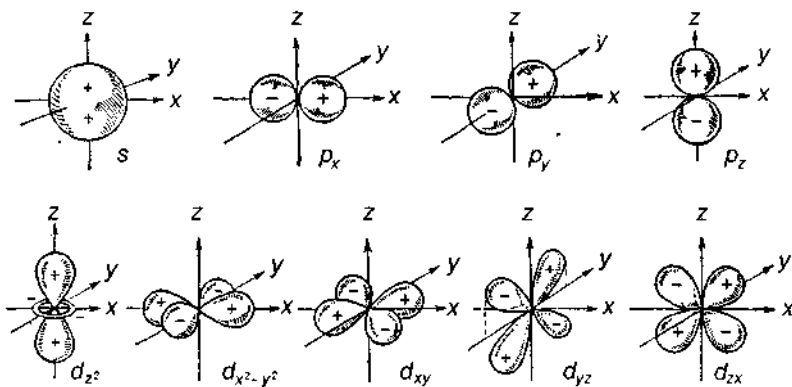


Рис. 51. Схемы пространственного расположения  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -атомных орбиталей

Все  $d$ -орбитали (рис. 51) имеют одинаковую радиальную зависимость и отличаются по угловому распределению электронной плотности:  $d_{z^2}$  – орбиталь симметрична относительно оси  $z$ ; орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{xz}$  лежат соответственно в плоскостях  $xy$ ,  $yz$  и  $xz$ ; лепестки орбитали  $d_{x^2-y^2}$  направлены вдоль осей  $x$  и  $y$ .

Итак, состояние любого электрона в атоме может быть описано набором четырех квантовых чисел:

- главным квантовым числом  $n$ , определяющим энергию электрона на данном квантовом уровне;

- орбитальным квантовым числом  $l$ , определяющим форму электронного облака, его угловую зависимость ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -состояния);

- магнитным квантовым числом  $m$ , определяющим ориентацию электронного облака в пространстве, т.е. квантовое число  $m$  определяет число атомных орбиталей, отвечающих данному состоянию ( $l$ ), оно эквивалентно введению индексов  $x$ ,  $y$  и  $z$  для  $p$ -орбиталей ( $p_x, p_y, p_z$ );  $z^2, xy, yz, xz$  и  $x^2-y^2$  для  $d$ -орбиталей ( $d_{z^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ );

- спиновым квантовым числом  $s$ , которое может принимать два значения  $+\frac{1}{2}$  или  $-\frac{1}{2}$ .

В квантовой механике введено еще одно ограничение в поведении электрона, названное принципом исключения, или запретом Паули: в одном атоме не могут быть электроны, имеющие одинаковые наборы квантовых чисел.

### 9.2.5. Квантово-механическое описание распределения электронной плотности в атоме водорода

Задачей квантово-механического описания атома является установление вида зависимости функций  $\Psi$  и  $\Psi^2$  от координат. Согласно теории Бора, электрон атома водорода вращается по орбите, в других местах электронная плотность равна нулю. В квантовой механике распределение электронного заряда в  $1s$ -состоянии обладает центром симметрии, т.е. заряд нигде не равен нулю.

Существует несколько способов изображения вероятности обнаружения электрона в различных областях атома.

Волновая функция атома водорода для  $1s$ -состояния ( $n = 1, l = 0$ ), как было показано ранее, имеет вид

$$\Psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-1/2} \cdot e^{-r/a_0}.$$

Выражая значение  $r$  (расстояние электрона от ядра) в атомных единицах (а.е.) длины  $a_0$  ( $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ ), вычислим (табл. 14) в относительных единицах значения  $\Psi_{1s}(r)$  и  $\Psi_{1s}^2(r)$ .

Т а б л и ц а 14

**Зависимость волновых функций  $\Psi_{1s}(r)$  и  $\Psi_{1s}^2(r)$  основного состояния атома водорода от расстояния  $r$  электрона до ядра**

$r, a_0$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$\Psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-1/2} \cdot e^{-r/a_0}$	1,47	0,89	0,54	0,32	0,20	0,12	0,07
$\Psi_{1s}^2 = (\pi a_0^3)^{-1} \cdot e^{-2r/a_0}$	2,16	0,80	0,29	0,10	0,04	0,014	0,005

Как видно из рис. 52, построенного по данным табл. 14, с увеличением расстояния  $r$  электрона от ядра функции  $\Psi_{1s}$  и особенно  $\Psi_{1s}^2$  быстро уменьшаются. Это указывает на то, что наибольшая плотность вероятности обнаружить электрон у ядра и мала плотность вероятности обнаружить электрон на расстоянии  $\sim 3 a_0$ .

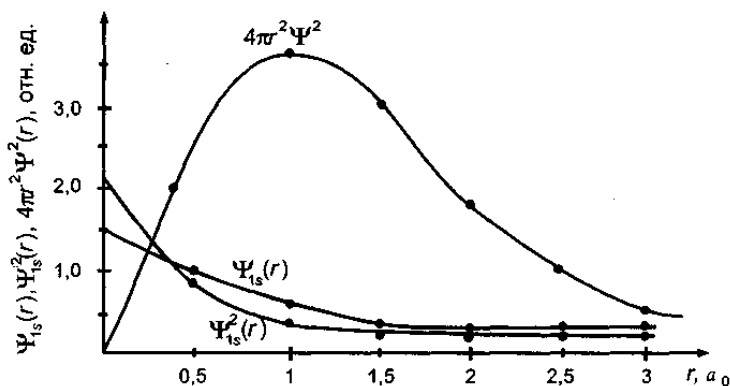


Рис. 52. Зависимость функции  $\Psi$  и функции плотности вероятности  $|\Psi|^2$  от расстояния  $r$  электрона до ядра для  $1s$ -состояния атома водорода

Более наглядно выразить распределение электронной плотности можно с помощью функции радиального распределения  $4\pi r^2 \Psi^2 dr$  – меры вероятности нахождения электрона в сумме единичных объемов сферического слоя радиуса  $r$  толщины  $dr$  (аналогия с коркой апельсина, площадь поверхности сферы радиуса  $r$  равна  $4\pi r^2$ ). Поскольку функция  $\Psi^2(r)$  убывает с ростом  $r$ ; а функция  $4\pi r^2$  параболически возрастает с увеличением  $r$ , то функция  $4\pi r^2 \Psi^2$ , как это видно из рис. 52, имеет максимум, приходящийся на значение  $r = 1$  а.е. ( $0,529 \text{ \AA}$ ). Это значит, что вероятность нахождения электрона в сфере толщины  $dr$  максимальна для сферы боровского радиуса.

Если по модели Бора электрон в основном состоянии всегда должен вращаться по орбите с  $r = a_0$ , то квантовая механика говорит о том, что это наиболее вероятный радиус.

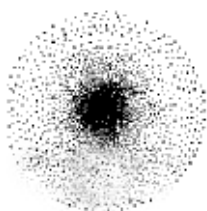


Рис. 53. Представление распределения электронной плотности в основном  $1s$ -состоянии атома водорода

Кроме графического изображения функций  $\Psi(r)$ ,  $\Psi^2(r)$ ,  $4\pi r^2 \Psi^2(r)$  для  $1s$ -состояния атома водорода ( $\Psi_{1s}$ -функции) существуют и другие способы выражения распределения электронной плотности. Если взять, например, атом водорода и многократно наблюдать его по мере изменения положения электрона относительно ядра, а потом точками затенить каждую область пространства пропорционально тому, как часто находится в ней электрон, то получится картина, показанная на рис. 53. Большая концентрация темных точек у ядра говорит о том, что вероятность обнаружить электрон у ядра максимальна.

### 9.3. Структура многоэлектронных атомов

В отличие от атома водорода решение волнового уравнения для многоэлектронной системы является слишком сложной задачей. Но можно считать, что электроны в многоэлектронных атомах занимают орбитали, аналогичные орбиталям атома водорода, но с оговоркой, что энергия этих атомных орбиталей отличается от энергии атомных орбиталей атома водорода, что обусловливается: увеличивающимся положительным зарядом ядра; экранированием этого заряда заполненными внутренними орбиталями от электронов, расположенных на дальних орбиталях; возникающим межэлектрон-



ным отталкиванием; эффектом проникновения (проникновение к ядру электронных облаков изменяется следующим образом:  $s > p > d > f$ ).

В многоэлектронных системах энергия электрона зависит не только от величины главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального  $l$  (квантовые уровни расщепляются на подуровни). Другие квантовые числа характеризуют уровни энергии, которые возникают при расщеплении вырожденного состояния, относящегося к квантовому числу  $l$ , отличному от нуля (магнитное квантовое число  $m$  может принимать  $2l + 1$  значений).

На основании наблюдения атомных спектров, энергий ионизации атомов, теоретических расчетов для нейтральных атомов была установлена следующая закономерность: у атомов с  $n > 2$  подуровни  $ns$ ,  $(n - 1)d$  и  $(n - 2)f$  в среднем лишь незначительно различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем подуровень  $np$ .

Последовательность энергетических подуровней (атомных орбиталей) в порядке возрастания энергии (рис. 54) следующая:

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

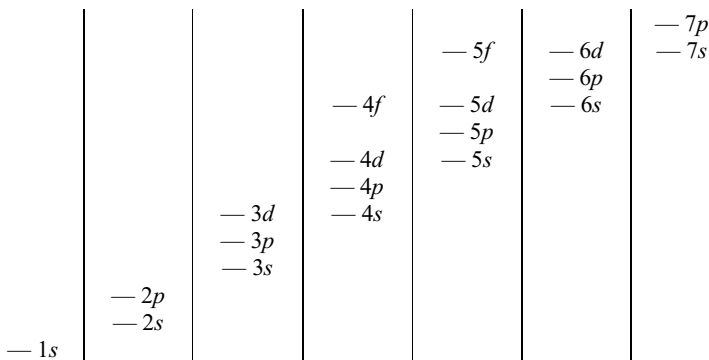


Рис. 54. Относительное расположение энергетических подуровней в многоэлектронных нейтральных атомах (относительная энергия атомных орбиталей нейтральных атомов)

Приведенный порядок энергетических подуровней многоэлектронных атомов указывает, что по мере возрастания заряда ядра  $Z$  орбитали атома заполняются электронами, например, в последовательности ...  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ . При сохранении же постоянного значения  $Z$  (определенный атом) удаление электронов происходит в последовательности  $4p$ ,  $4s$ ,  $3d$  ... (при удалении

4*p*-электронов 3*d*-подуровень понижается быстрее, чем 4*s*-подуровень). Удаление электронов с любой совокупности близко расположенных подуровней в данном атоме с зарядом ядра *Z* происходит в порядке уменьшения главного квантового числа *n*, а при постоянном значении *n* – еще и в порядке уменьшения орбитального квантового числа *l*, т.е. в порядке *f, d, p, s*.

Заполнение атомных орбиталей электронами является сочетанием принципа энергетической выгодности (прежде всего занимают орбитали с низкой энергией) с принципом Паули, следствие из которого указывает, что на атомной орбитали не может быть более двух электронов. Используя принцип Паули, можно рассчитать максимальное число электронов на подуровне, уровне, т.е. оценить емкость электронных оболочек (табл. 15).

Характеризуя состояние электрона в атоме набором четырех квантовых чисел с учетом принципа Паули, можно получить только определенные их комбинации. Так, для первого энергетического уровня *n* = 1; *l* = 0; *m* = 0, *s* =  $\pm \frac{1}{2}$  возможны только две комбинации квантовых чисел (два состояния): 1, 0, 0,  $+\frac{1}{2}$  и 1, 0, 0,  $-\frac{1}{2}$ . Это значит, что на первом уровне (подуровне) максимальное число электронов может быть равно двум и, поскольку *l* = 0, эти электроны будут в *s*-состоянии (*s*-орбиталь). Числа возможных комбинаций четырех квантовых чисел (число состояний) без нарушения принципа Паули для второго, третьего и четвертого уровней приведены в табл. 15.

Таблица 15

Возможные состояния электронов в атоме

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	Число состояний электрона	Квантовое состояние электронов	Число электронов на подуровне	Число электронов на уровне
1	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	2	1 <i>s</i>	2	2
2	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	2	2 <i>s</i>	2	8
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	6	2 <i>p</i>	6	
3	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	2	3 <i>s</i>	2	18
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	6	3 <i>p</i>	6	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	10	3 <i>d</i>	10	
4	0	0	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	2	4 <i>s</i>	2	32
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	6	4 <i>p</i>	6	
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	10	4 <i>d</i>	10	
	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	14	4 <i>f</i>	14	

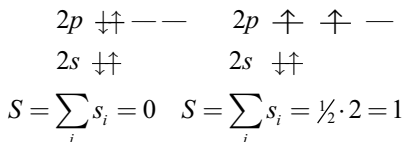
Из табл. 15 видно, что  $s$ -состояния имеются в каждом уровне. При данном  $l$  возможны  $2(2l + 1)$  различных комбинаций магнитного  $m$  и спинового  $s$  квантовых чисел – это и есть максимальное число электронов в подуровне. Максимальное число электронов в квантовом уровне равно  $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$ , так как число электронов в каждом подуровне, равное  $2(2l + 1)$ , необходимо просуммировать по числу подуровней (значение  $l$  изменяется от 0 до  $n - 1$ ).

Вследствие действия принципа Паули электронные оболочки многоэлектронных атомов имеют слоистую структуру: электроны с одинаковым  $n$  образуют один уровень; в пределах одного уровня электроны с одинаковым значением  $l$  образуют подуровень; каждый подуровень состоит из орбиталей, число которых определяется числом значений  $m$ ; на каждой из орбиталей не может быть более двух электронов.

Используя принцип Паули, экспериментальные данные, полученные из атомных спектров и измерений энергии ионизации, можно определить электронные конфигурации атомов, рассматривая их в порядке увеличения атомного номера. При этом используется принцип построения электронных структур (Aufbau), согласно которому при определении электронной конфигурации атома с порядковым номером  $Z$  сначала следует записать конфигурацию атома с порядковым номером  $Z - 1$ , затем определить квантовые числа только одного добавочного электрона, предполагая, что этот электрон займет самую низкую по энергии орбиталь.

При построении исходят из атома водорода, состоящего из протона и электрона. Затем мысленно постепенно повышают заряд ядра на единицу, определяют квантовое состояние дополнительного электрона, который необходимо присоединить к атому для сохранения его электронейтральности.

При заполнении электронами атомных орбиталей соблюдаются не только принцип энергетической выгодности и принцип Паули, но и правило Хунда, согласно которому при прочих равных условиях (вырожденность орбиталей) спин системы должен быть максимальным. Так, из двух электронных конфигураций атома углерода

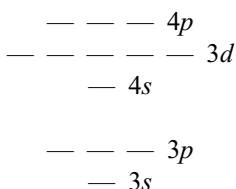


вторая конфигурация, где суммарный спин системы  $S = 1$ , предпочтительнее.

Использование указанных принципов и правил для построения электронных структур атомов элементов первого и второго периодов (орбитали изображены черточками, символы  $\uparrow$  и  $\downarrow$  отвечают электронам с разным направлением спинов) схематично показано ниже. При написании электронных формул атомов указывается уровень ( $n$ ), подуровень ( $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -) и количество электронов на каждом подуровне.

Элемент	Z	$n = 1$	$n = 2$	Электронная формула
H	1	$\uparrow 1s$	$\text{---} 2p$ $\text{---} 2s$	$1s^1$
He	2	$\uparrow\downarrow 1s$	$\text{---} 2p$ $\text{---} 2s$	$1s^2$
Li	3	$\uparrow\downarrow 1s$	$\text{---} 2p$ $\uparrow 2s$	$1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow 1s$	$\text{---} 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow \text{---} 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow \uparrow \text{---} 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow \uparrow \uparrow 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$\uparrow\downarrow 1s$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow 2p$ $\uparrow\downarrow 2s$	$1s^2 2s^2 2p^6$

У элементов третьего периода каждый добавочный электрон поступает сначала в  $s$ -состояние (Na, Mg), затем в  $p$ -состояние (Al – Ar). Возросший заряд ядра, увеличение числа электронов, эффект экранирования приводят к тому, что у элемента с  $Z = 19$  энергия  $3d$ -подуровня становится выше энергии  $4s$ -подуровня и возникает разность энергий между  $3s$ -,  $3p$ -орбиталями и группой  $4s$ -,  $3d$ -,  $4p$ -орбиталей

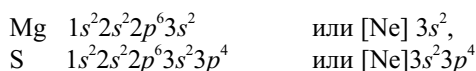


Поэтому два последующих электрона (после Ar) поступают в  $4s$ -состояние (K, Ca), лишь только после этого добавочные электроны будут находиться в  $3d^{1-10}$ -состояниях (Sc – Zn). Поэтому в третьем периоде вместо 18 элементов ( $3s^2 3p^6 3d^{10}$ ) содержится восемь ( $3s^2 3p^6$ ), так как  $3d^{1-10}$ -состояния реализуются только в четвертом периоде.

Для всех изолированных атомов элементов периодической системы (газовая фаза) ниже схематично показана последовательность заполнения электронами энергетических уровней, подуровней.

Период	Атомы элементов					
	H, He					
I	$1s^{1-2}$					
	Li, Be      B–Ne					
II	$2s^{1-2}$ $2p^{1-6}$					
	Na, Mg      Al–Ar      —					
III	$3s^{1-2}$ $3p^{1-6}$ $3d$					
	K, Ca      Sc–Zn      Ga–Kr      —    —					
IV	$4s^{1-2}$ $3d^{1-10}$ $4p^{1-6}$ $4d$ $4f$					
	Rb, Sr      Y–Cd      In–Xe      —    —					
V	$5s^{1-2}$ $4d^{1-10}$ $5p^{1-6}$ $5d$ $5f$					
	Cs, Ba      La      Ce–Lu      Hf–Hg      Tl–Rn      —    —    —					
VI	$6s^{1-2}$ $5d^1$ $4f^{1-14}$ $5d^{2-10}$ $6p^{1-6}$ $6d$ $6f$ $6g$					
	Fr–Ra      Ac      Th–Lr      Ku–112      113–118					
VII	$7s^{1-2}$ $6d^1$ $5f^{1-14}$ $6d^{2-10}$ $7p^{1-6}$ ...					
	—      —      —      —      —      —					
VIII	$8s^{1-2}$ $7d^{1-10}$ $6f^{1-14}$ $5g^{1-18}$ $8p^{1-6}$ ...					

Электронные конфигурации (формулы) атомов или ионов можно записать в сокращенной форме, включив в электронную формулу конфигурацию атома благородного газа:

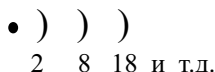


(символ [Ne] обозначает электронную структуру атома неона).

Поскольку разница в энергии  $3d$ - и  $4s$ -орбиталей невелика, для атомов Cr и Cu, например, конфигурации  $3d^5 4s^1$  и  $3d^{10} 4s^1$  соответственно более выгодны, чем ожидаемые  $3d^4 4s^2$  и  $3d^9 4s^2$ . На этот факт указывают спектроскопические данные. Такие «аномальные» конфигурации у некоторых атомов (Cr, Cu, Mo, Pd, Ag, Gd, Au и др.) могут быть объяснены особой устойчивостью наполовину и полностью заполненных орбиталей подуровня. Так, у  $d$ -подуровня устойчивыми конфигурациями являются  $d^5$  и  $d^{10}$ , а у  $f$ -подуровня —  $f^7$  и  $f^{14}$ .

Обычно электронные конфигурации относятся к изолированным атомам или ионам в газовой фазе. Конфигурация может быть иной, если ион, например, находится в твердой фазе или растворе.

Сделаем некоторые замечания относительно практики записи электронных формул атомов и ионов и указания числа электронов в квантовых уровнях. При написании электронной формулы для данного значения  $n$  последовательно записываются все состояния ( $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ ,  $nf$ ) с указанием числа электронов в каждом из них. Суммарное число электронов в квантовом слое можно указывать такой формой записи, как 2, 8, 18, 32 и т.д., или

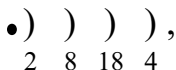


Энергетическую же последовательность атомных орбиталей (если это необходимо) можно представить записью, например  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ , или изобразить в виде диаграммы:

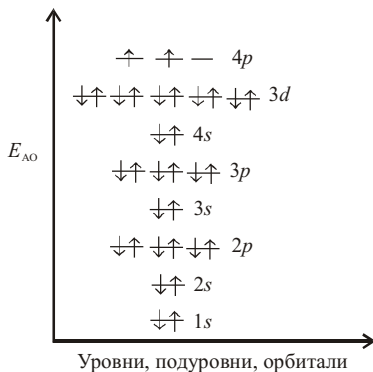


*Пример.* Привести полную и сокращенную электронные формулы атома Ge, расположение электронов по квантовым уровням и энергетическую последовательность АО.

*Решение.* Полная и сокращенная электронные формулы атома Ge имеют вид:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$  или  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ . Распределение электронов по квантовым уровням атома: 2, 8, 18, 4 или



энергетическая последовательность АО:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$  или



#### 9.4. Периодическая система элементов, ее структура и закономерности

Д.И. Менделеев, открывший периодический закон, внес большой вклад в развитие науки: сформулировал химическую теорию растворов; вывел формулу взаимосвязи параметров, характеризующих поведение газов (уравнение Менделеева – Клапейрона); открыл абсолютные температуры кипения жидкостей; написал несколько учебников, включая «Основы химии»; предложил новые пути к изучению некоторых вопросов аэро- и гидродинамики, метрологии и метеорологии; внедрил в теоретическую неорганическую

кую химию сравнительный метод для анализа свойств элементов; внес вклад в формирование методологии химии, подчеркивая в 1870 г., что мирозерцание химии вращается на учении об атоме.

Открытие периодического закона было подготовлено всем предшествующим развитием химии, главным образом развитием атомно-молекулярной теории и учения о химическом элементе. Предпосылки к открытию периодического закона уже существовали в шестидесятых годах XIX столетия: были установлены атомные веса многих элементов; развито учение об атомности (валентности); открыто сходство кристаллических форм (изоморфизм) соединений различных элементов; разработано учение о химических соединениях, основанное на унитарных и молекулярных направлениях.

До Менделеева уже существовали различные типы классификаций простых веществ и соединений: по отношению к водороду и кислороду, по относительному сродству, по электрохимическому поведению; классификации, основанные на атомности, изоморфизме, удельном объеме. Были предприняты попытки рассмотрения групп сходных элементов в соответствии с изменением атомного веса. В 1829 г. Доберейнер составил триады (Cl – Br – I; Ca – Sr – Ba и т.д.); в 1857 г. Одлинг выделил 13 групп элементов, но группы были обособлены; в 1866 г. Ньюланд классифицировал элементы в «октавы»; Шанкуртуа попытался разбить элементы на периоды, разместив их по винтовой линии. Лотар Мейер выявил присущую элементам периодичность, изучая зависимость между атомными объемами элементов в виде твердых простых веществ и их атомными весами.

Движение познания химиков об элементах начиналось с единичного (данные об отдельных элементах и их соединениях, об их физико-химических свойствах). Далее познание шло к особенному – разбивка, классификация элементов; во второй половине XVIII в. элементы открывали группами и семействами (семейства железа, платины, РЗЭ и др.). На ступени особенно познание остановилось, так как при классификации на группы учитывались лишь те свойства, которые являлись общими для данной группы. Д.И. Менделеев пошел дальше в познании, ко всеобщему. Ключом к открытию была следующая мысль Менделеева: надо сравнивать и сопоставлять несходные элементы не только по величине их атомности, но и по величине их атомных весов, т.е. необходимо сближать элементы, хотя и химически различные, но имеющие близкие атомные веса (K – Cl). Переход от особенного ко всеобщему (сопоставление разных групп по общему признаку всех элементов – их атомному весу) привел Менделеева к открытию периоди-



ческого закона (1869 г.): *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.*

Д.И. Менделеев предполагал, что периодический закон является отражением глубоких закономерностей во внутреннем строении вещества. Изучение строения атомов показало, что периодическая система, являющаяся выражением периодического закона, представляет собой таблицу, в которой элементы расположены в определенном порядке в соответствии со строением электронных оболочек их атомов. Можно поражаться гениальности Менделеева, который составил таблицу так, что она проста, но отражает все детали в строении атома.

Учение о периодичности прошло три этапа: химический, электронный и ядерный, в связи с этим изменялись и представления о сущности периодического закона, изменялась и его формулировка.

В 1912 г. Генри Мозли обнаружил, что частота рентгеновского излучения, испускаемого элементами при бомбардировке электронным пучком, лучше коррелирует с их порядковыми номерами, чем с атомными массами. При бомбардировке атома мощным пучком электронов электроны из ближайших к ядру оболочек могут вырываться, а внешние электроны переходить на образовавшиеся вакансии, при этом атом излучает энергию в форме рентгеновских лучей. Мозли установил, что частота  $\nu$  испускаемого рентгеновского излучения связана с порядковым номером элемента  $Z$  соотношением

$$\nu = c(Z - b)^2,$$

где  $c$  и  $b$  – постоянные величины для всех элементов.

Работа Мозли показала, что порядковый номер (или заряд ядра атома), а не атомная масса является важнейшим свойством элемента, определяющим его электронное строение, а соответственно, и химическое поведение. Поэтому периодический закон может быть сформулирован в следующем виде: *свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.*

Периодический закон указывает на периодический характер функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов. Функциональные зависимости, являющиеся содержанием какого-либо закона, могут быть выражены чаще всего тремя способами: с помощью уравнений, в

виде графиков или таблиц. Для периодического закона наиболее удобным оказался последний способ выражения. Было предложено много различных вариантов периодической системы, но распространение имеют те, которые близки к составленной Д.И. Менделеевым.

Клеточные варианты системы (8, 18, 32 клетки) соответствуют емкости квантовых слоев из 8, 18 и 32 электронов. Рассмотрим короткую форму периодической системы, состоящую из восьми клеток (групп).

Химические элементы по структуре невозбужденных атомов подразделяются на естественные совокупности, что отражено в периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп.

*Период* – последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение электронами одинакового числа электронных слоев, причем номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего энергетического уровня. Атомы элементов, принадлежащих к данному периоду, отличаются числом электронов в наружном слое. Различия в последовательности заполнения электронных слоев (внешних и более близких к ядру) объясняют причину различной длины периодов. Поскольку в нейтральных атомах подуровни  $ns$ -,  $(n-1)d$ -,  $(n-2)f$ - и  $(n-3)g$ - близки по энергии и лежат ниже  $np$ -подуровня, то это приводит к тому, что  $p$ -подуровень заполняется впервые у элементов второго периода,  $d$ -подуровень – у элементов четвертого периода,  $f$ -подуровень – у элементов шестого периода, а атомы с заселенным  $g$ -подуровнем должны появиться в восьмом периоде. Число элементов в периоде должно определяться числом электронов, необходимых для заполнения квантового слоя. Но, учитывая вышесказанное, в периодах содержится следующее число элементов:

Период	Число элементов
I	2
II	8
III	8
IV	18
V	18
VI	32
VII	23

Каждый период начинается элементом, у которого появляется электрон в  $ns$ -состоянии. Завершается период элементом, у которого наружная обо-

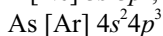
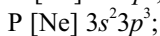
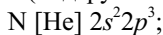
лочка заполнена: в первом периоде это соответствует конфигурации  $1s^2$  (He), во всех остальных –  $ns^2np^6$  (атомы благородных газов).

В середине больших периодов находятся три вставные декады  $d$ -элементов (Sc – Zn; Y – Cd; La – Hg);  $f$ -элементы (лантаниды и актиниды) для удобства вынесены за пределы периодов. Элементы, атомы которых содержат  $d$ - и  $f$ -валентные электроны, называются переходными. Поскольку у атомов  $d$ -элементов валентные  $d$ -электроны поступают на предвнешний  $d$ -подуровень, а у  $f$ -элементов – на третий снаружи  $f$ -подуровень, то у  $d$ -элементов и особенно у  $f$ -элементов одного и того же периода отличие в свойствах выражено менее отчетливо, чем у  $s$ - и  $p$ -элементов, у которых валентные электроны заполняют  $s$ - и  $p$ -подуровни внешнего слоя. Наличие вставных декад переходных элементов в больших периодах приводит к более плавному изменению свойств (от типичного металла к типичному неметаллу) по сравнению с малыми периодами. В связи с этим элементы малых периодов – I, II и III – называют типическими (характеристическими);  $d$ - и  $f$ -элементы длинных периодов объединяются в  $d$ - и  $f$ -семейства, а  $s$ - и  $p$ -элементы малых и больших периодов – в  $s$ - и  $p$ -семейства соответственно.

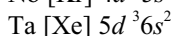
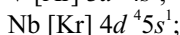
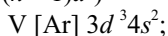
Элементы, следующие за 103-м элементом, по Сиборгу, называются трансактиноидами. Элементы № 102–105 открыты интернациональными коллективами физиков и радиохимиков г. Дубны. Поскольку ядра трансактиноидов обладают малым периодом полураспада, то синтез таких элементов ведется бомбардировкой мишени ускоренными ионами неона, железа, марганца и др. Образующееся компаунд-ядро, избавившись от избыточной энергии испусканием нейтронов и гамма-кванта, может быть ядром нового элемента. Таким методом получены ядра и 108-го элемента (проведены реакции свинца с железом и висмута с марганцем). В ФРГ зарегистрирован радиоактивный распад одного ядра 109-го элемента. При облучении в течение трех недель мишени изотопа  $^{209}_{83}\text{Bi}$  ускоренными ионами железа было зарегистрировано одно событие с периодом полураспада 5 миллисекунд.

Деление элементов на группы находится в соответствии с числом валентных электронов на внешнем слое. Поскольку максимально возможное число электронов во внешнем слое равно восьми, то и в системе имеется восемь групп. Так как во внешнем слое находятся валентные электроны только у  $s$ - и  $p$ -элементов, то эти элементы и образуют главные подгруппы восьми групп периодической системы. У элементов побочных подгрупп (к ним относятся элементы больших периодов  $d$ - и  $f$ -семейств) валентные электроны находятся на внешнем и предвнешнем квантовых уровнях, но их суммарное число

равно номеру группы. Так, атомы элементов главной и побочной подгруппы пятой группы системы содержат по пять валентных электронов, но у атомов элементов главной подгруппы (подгруппа А)



пять валентных электронов находятся в одном квантовом уровне ( $ns^2 np^3$ ), а пять валентных электронов у атомов побочной подгруппы (подгруппа В) – в разных квантовых уровнях ( $ns^2(n-1)d^3$ )



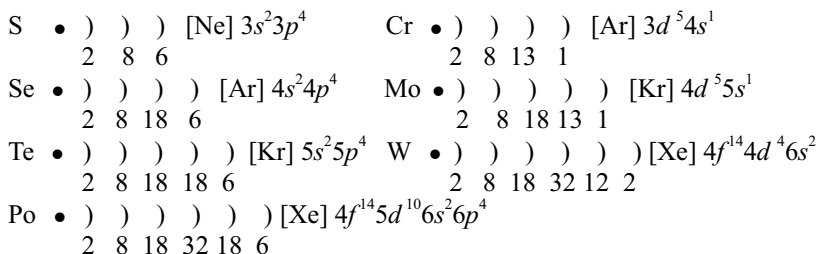
Схематично можно показать связь между строением атомов и положением элементов в группах и подгруппах периодической системы.

Группа	Подгруппа	Состояние валентных электронов	Элементы
I	A	$s^1$	Li, Na, щелочные
	B	$d^{10}s^1$	Подгруппа Cu
II	A	$s^2$	Be, Mg, щелочноземельные
	B	$d^{10}s^2$	Подгруппа Zn
III	A	$s^2p^1$	B, Al, подгруппа Ga
	B	$d^1s^2$	Подгруппа Sc
IV	A	$s^2p^2$	C, Si, подгруппа Ge
	B	$d^2s^2$	Подгруппа Ti
V	A	$s^2p^3$	N, P, подгруппа As
	B	$d^3s^2$	Подгруппа V
VI	A	$s^2p^4$	O, S, подгруппа Se
	B	$d^5s^1$	Подгруппа Cr
VII	A	$s^2p^5$	F, Cl, подгруппа Br
	B	$d^5s^2$	Подгруппа Mn
VIII	A	$s^2p^6$	Благородные газы
	B	$d^{6-10}s^{0-2}$	Семейства Fe, Pt

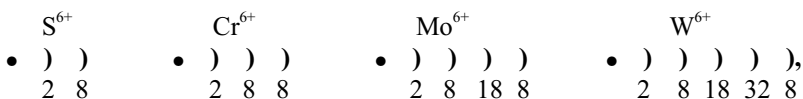
Длинная форма периодической системы содержит 18 столбцов: два столбца  $s$ -элементов, шесть столбцов  $p$ -элементов и десять столбцов  $d$ -элементов.

тов. Это дает четкое понимание электронной основы системы: периодичность электронного строения проявляется в том, что через определенное количество элементов снова повторяются *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы с одинаковой конфигурацией внешних электронных подуровней.

Поскольку в ряду элементов-аналогов электронные структуры сходны, но не тождественны, то при переходе от одного элемента к другому в группе, подгруппе наблюдается не простое повторение свойств, а их закономерное изменение. Сравним, например, элементы главной и побочной подгрупп шестой группы периодической системы между собой и с характеристическим элементом малого периода – серой. Для атомов элементов шестой группы, находящихся в основном состоянии, ниже показано распределение электронов по квантовым уровням и приведены электронные конфигурации атомов.



Элементы подгруппы селена являются полными электронными аналогами, так как в любой степени окисления атомы имеют подобную структуру внешнего и предвнешнего уровня. Элементы подгруппы селена и сера будут являться электронными аналогами (одинаковая электронная структура внешнего энергетического уровня) в степени окисления 0 ( $6e^-$ ), +4 ( $2e^-$ ), –2 ( $8e^-$ ). Действительно, простые вещества – сера, селен, теллур – похожи, сходны и их соединения ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ). Элементы побочной подгруппы, как и элементы подгруппы селена, также являются полными электронными аналогами по отношению друг к другу. Но в высшей степени окисления +6 электронными аналогами будут являться сера и элементы подгруппы хрома, имеющие  $8e^-$  во внешнем уровне:



а у элементов подгруппы селена на внешнем уровне имеется  $18e^-$ :



Элементы сера ( $3s^2 3p^4$ ) и хром ( $3d^5 4s^1$ ) в виде простых веществ – типичные неметалл и металл соответственно, но в высшей степени окисления +6 за счет аналогий в электронном строении внешнего уровня имеются аналогии и в химических свойствах ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – кислоты;  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  – ангидриды кислот;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  – летучие, ковалентные жидкости и др.). Для селена и теллура более характерной является степень окисления +4 ( $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ) и менее характерна +6. В главных подгруппах  $p$ -элементов периодической системы наблюдается уменьшение стабильности высшей степени окисления при переходе сверху вниз (в этом направлении имеется тенденция к увеличению разности энергий  $ns$ - и  $np$ -подуровней и валентными прежде всего являются  $np$ -электроны).

Итак, напрашивается рациональное обоснование периодической системы: элементы имеют периодически повторяющиеся сходные свойства вследствие периодически повторяющихся сходных электронных конфигураций атомов и ионов.

Покажем, что не только химические свойства элементов, которые зависят от структуры внешнего и предвнешнего электронного уровней, но и другие свойства атомов закономерно изменяются по периодам, группам и подгруппам.

Изменение свойств атомов (их радиусов, энергии ионизации и др.), химических свойств элементов вдоль периода носит периодический характер, что связано с периодическим повторением электронных структур внешнего и предвнешних энергетических уровней:  $s^2$  – I период;  $s^2 p^6$  – II, III периоды;  $s^2 d^{10} p^6$  – IV, V периоды;  $s^2 f^{14} d^{10} p^6$  – VI, VII периоды.

Свойства, которые зависят от электронной конфигурации атома (атомный, ионный радиусы, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, оптические и магнитные свойства), изменяются периодически по мере увеличения атомного номера элемента, а свойства простых и сложных веществ, которые определяются общим числом электронов в атомах (температуры кипения и плавления; теплоты образования, плавления, сублимации; электропроводность, теплопроводность, энергия связи, плотность, стандартный окислительно-восстановительный потенциал, твердость и др.) подобной периодичности не имеют.

Связь периодичности с размерами атомов и ионов отмечена давно. Из-за различного состояния атомов в молекуле или кристалле не может быть единого типа атомных радиусов. Атомные радиусы разделяют на металлические (в металлах, сплавах, интерметаллидах) и ковалентные (в неметаллах, ковалентных молекулах). Ковалентные радиусы подразделяют на тетраэдрические, октаэдрические и др. Орбитальные радиусы определяются по функции радиального распределения для внешних орбиталей атома. Вандерваальсовы радиусы рассматривают как радиусы несвязанных атомов, находят их по величинам межатомных расстояний в твердом теле или жидкости.

Так как непосредственное измерение радиусов изолированных атомов или ионов невозможно, обычно измеряют межъядерные расстояния либо в кристаллах, либо в газовых молекулах и по найденным расстояниям вычисляют радиусы. Радиус связанного атома считается либо ионным (кристаллическим), либо атомным. За ковалентный радиус при ординарной связи принимают половину расстояния между ядрами двух одинаковых атомов, связанных ковалентной связью. Так, длина связи C—C в алмазе у большинства органических соединений составляет  $(1,54 \pm 0,01) \text{ \AA}$ , откуда ковалентный радиус атома углерода равен  $0,77 \text{ \AA}$ .

В настоящее время используют значения ионных радиусов по Гольдшмидту и Полингу (для иона  $O^{2-}$  значение ионного радиуса принято равным  $1,40 \text{ \AA}$ ).

Вдоль периода радиус атома  $r_a$  постепенно уменьшается, так как сила притяжения увеличивающимся зарядом ядра играет большую роль, чем взаимное отталкивание электронов, хотя в конце периода это отталкивание значительно (радиус атома благородного газа возрастает).

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	Ar
$r_a, \text{ \AA}$	1,89	1,60	1,43	1,34	1,30	1,92

(везде приводим металлические радиусы атомов, найденные из кристаллических структур с к.ч. = 12 и ковалентные радиусы атомов в ковалентных молекулах, см. П.11).

Медленно происходит уменьшение радиуса во вставных декадах переходных элементов.

Элемент	Sc	Ti	Fe	Co	Ni
$r_a, \text{ \AA}$	1,64	1,46	1,26	1,25	1,24,

так как  $d$ -электроны, входящие в  $(n-1)d$ -подуровень (второй снаружи), экранируют заряд ядра от внешних  $ns$ -электронов и радиус атома мало изменяется. Поскольку  $f$ -электроны, находящиеся в третьем снаружи подуровне, сильнее экранируют заряд ядра, чем  $d$ -электроны, то  $d$ -сжатие сильнее  $f$ -сжатия (лантанидного).

Изменение ионных радиусов Гольдшмидта  $r_{\text{и}}$  по периоду происходит более резко, чем атомных.

Ион	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{P}^{5+}$
$r_{\text{и}}, \text{Å}$	0,98	0,78	0,57	0,39	0,35,

так как возрастающий заряд ядра сильнее (чем в случае атома) увеличивает притяжение электронов к ядру, поскольку их стало меньше.

Закономерное уменьшение радиуса атома элементов вдоль периода повторяется периодически: уменьшаясь от щелочного металла ( $ns^1$ ) до галогена ( $ns^2np^5$ ), атомный радиус следующего щелочного металла  $(n+1)s^1$  снова увеличивается, так как заполняется электронами следующий более удаленный от ядра квантовый уровень ( $r_{\text{Na}} = 1,89 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{K}} = 2,36 \text{ Å}$ ), но вдоль периода также происходит постепенное уменьшение радиуса.

Обычно атомные радиусы в группах увеличиваются сверху вниз (щелочные, щелочноземельные металлы, галогены). Но в III группе радиус атома Ga ( $1,39 \text{ Å}$ ) меньше радиуса атома Al ( $1,43 \text{ Å}$ ), потому что между  $4s$ -элементом кальцием и  $4p$ -элементом галлием находится десять  $3d$ -элементов, в ряду которых наблюдается  $d$ -сжатие, отразившееся и на галлии. Радиус же атома Sc ( $1,64 \text{ Å}$ ) больше радиуса атома Al. Поэтому химические свойства галлия выпадают из ряда B – Al – Ga, свойства же Sc, наоборот, укладываются в ряд B – Al – Sc (увеличение основных свойств), хотя B, Al и Ga –  $p$ -элементы, а Sc –  $d$ -элемент. Второе исключение из общей закономерности изменения атомных радиусов в группах наблюдается у элементов, следующих за лантанидами. Так, в результате лантанидного сжатия  $r_{\text{Hf}} = r_{\text{Zr}} = 1,59 \text{ Å}$ . Это приводит к очень большому сходству в поведении циркония и гафния. То же относится к Nb и Ta, Tc и Re, Ag и Au.

Энергия ионизации  $E_{\text{и}}$  (единицы измерения – Дж/моль, кДж/моль, допускается также внесистемная единица эВ) – энергия, необходимая для полного удаления электрона из атома, иона или молекулы в газовой фазе.



Для многоэлектронных атомов значения последовательных энергий ионизации закономерно уменьшаются ( $E_1 < E_2 < E_3 \dots$ ), так как с увеличением числа удаляемых электронов появляющийся «лишний» положительный заряд прочнее удерживает следующий отрываемый электрон (см. П.12). На величину энергии ионизации влияют заряд атома, атомный радиус, экранирующий эффект нижележащих электронов. Величина энергии ионизации является периодической функцией заряда ядра.

Изменение первой энергии ионизации  $E_1$  для атомов элементов периодической системы в зависимости от атомного номера элемента показано на рис. 55.

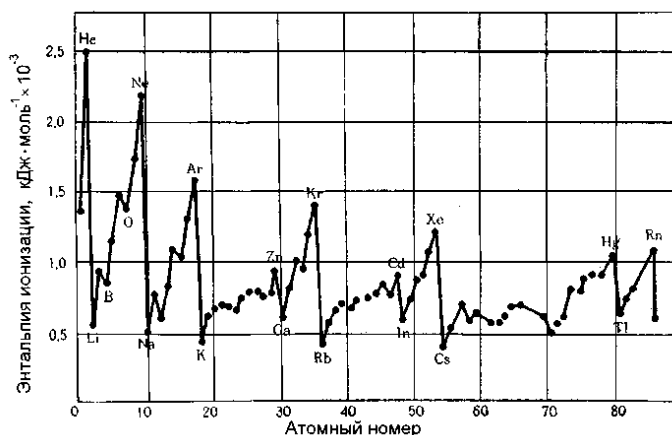


Рис. 55. Изменение первой энергии ионизации в зависимости от атомного номера элемента

Из рис. 55 следует, что, во-первых, для благородных газов характерны максимальные значения  $E_n$ , а для щелочных металлов — минимальные; во-вторых, при движении по периоду от щелочного металла к благородному газу наблюдается постепенное возрастание энергии ионизации; в-третьих, изменение  $E_n$  по периоду не является монотонным (энергия ионизации падает при переходе от конфигурации  $s^2$  к  $s^2p$  и от  $s^2p^3$  к  $s^2p^4$ ). Заполненные ( $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$ ) и полузаполненные ( $p^3$ ,  $d^5$ ) подуровни обладают особо высокой устойчивостью к потере электрона.

У переходных элементов энергия ионизации изменяется мало (600–900 кДж/моль), вероятно, потому, что размеры атома изменяются незначи-

тельно, а влияние увеличивающегося заряда ядра компенсируется экранирующим действием электронов, добавляемых в нижележащие электронные слои.

В пределах одной группы увеличение порядкового номера ведет к уменьшению энергии ионизации за счет возрастания радиуса атома, а увеличение заряда ядра в этом направлении, по-видимому, уравнивается ростом размера атома и наличием большого числа экранирующих электронов. Элементы, следующие за лантанидами, имеют большую величину энергии ионизации вследствие лантанидного сжатия.

Максимумы (рис. 55), наблюдаемые у Zn, Cd, Hg ( $d^{10}s^2$ ), а также минимумы у Ga, In, Tl ( $s^2p^1$ ), вероятно, обусловлены устойчивостью заполненного  $s$ -подуровня (к тому же имеется сильное экранирование от заряда ядра парой  $s$ -электронов одного  $p$ -электрона).

Еще одна характеристика – *электроотрицательность* – эмпирическая величина, определяющая способность атома в молекуле притягивать электроны; она изменяется в зависимости от степени окисления атома, ее величины полезны для полуколичественных оценок.

Малликен показал, что эмпирические значения электроотрицательности  $\chi$  примерно пропорциональны среднему значению сумм энергии сродства к электрону  $E_{\text{EA}}$  и энергии ионизации  $E_{\text{и}}$ , т.е. значение  $\chi$  определяется частично тенденцией атома присоединять дополнительный электрон, частично – его способностью удерживать те электроны, которые у него уже есть. Ниже приведены электроотрицательности некоторых элементов по Малликену.

H	Li	Be	B	C	N	O	F
7,17	2,96	2,86	3,83	5,16	7,34	9,99	12,32
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
2,94	2,47	2,97	4,35	5,72	7,60	9,45	

Следует говорить не об электроотрицательности элемента вообще, а электроотрицательности элемента, образующего конкретные химические связи в конкретном окружении, находящемся в конкретном валентном состоянии. Ни одна из существующих шкал электроотрицательности не дает реальной возможности проводить количественные расчеты. Шкала Полинга до сих пор остается полезным дополнением к интуитивным соображениям химиков при определении степени ионности связи.

Полингом было замечено, что для большинства связей А–В энергия связи больше, чем геометрическое среднее энергий связи А–А и В–В, потому что два разных атома имеют различные электроотрицательности и кроме ковалентного вклада в энергию связи имеется и ионный вклад. Этот «избыток» энергии А–В-связи  $\Delta$  Полинг использовал для расчета разностей электроотрицательностей атомов А и В по уравнению

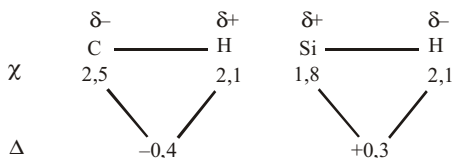
$$\chi_A - \chi_B = 0,102 \Delta^{1/2},$$

причем атому фтора была приписана величина  $\chi = 4,00$ . Так, энергия связи Н–F  $E_{\text{Н-F}} = 566 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энергии связи  $E_{\text{Н-Н}} = 436 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $E_{\text{F-F}} = 158 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Геометрическое среднее двух последних величин равно  $\sqrt{436 \cdot 158} = 244 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Разность  $\Delta = 566 - 244 = 322 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Теперь можно рассчитать электроотрицательность атома водорода:

$$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}} = 0,102 \Delta^{1/2}, \quad \chi_{\text{H}} = 4,00 - 0,102 \cdot (322)^{1/2} = 2,1.$$

Значения  $\chi$  меняются в зависимости от положения элементов в периодической системе, что видно из данных П.3. Увеличение электроотрицательности периодически повторяется в каждом периоде: в его начале стоят атомы элементов со структурой внешнего уровня  $s^{1-2}$  (типичные металлы), в конце – со структурой  $s^2p^{1-6}$  (типичные неметаллы), с ослаблением металлических свойств по периоду электроотрицательность атомов возрастает.

Электроотрицательности атомов чаще всего используются для определения направления поляризации химических связей. Так, противоположность полярности связей С–Н и Si–Н (подтверждается различием их химических свойств) видна из следующей схемы:



Энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к атому, иону или молекуле в газовой фазе, называется *сродством*  $k$

электрону ( $E_{\text{EA}}$ ). Экспериментально было установлено, что у элементов третьего периода сродство к электрону больше, чем у элементов второго периода (см. П.5), возможно, из-за того, что элементы третьего периода имеют вакантные  $d$ -орбитали, на которые могут принимать электроны. О периодичности изменения сродства к электрону говорить трудно из-за отсутствия достаточного числа экспериментальных данных.

Итак, периодичность электронных структур атомов ( $s^2p^6, s^2d^{10}p^6, s^2f^{14}d^{10}p^6$ ) приводит к периодическому изменению свойств атомов (радиуса, энергии ионизации, электроотрицательности и др.) и химических свойств.

Иногда утверждают, что периодическую систему можно было бы построить на основании данных по атомным спектрам и квантовой теории. Это утверждение является сомнительным, так как те, кто разрабатывал квантовую теорию, занимались обработкой атомных спектров, были уже воспитаны на классификации Менделеева. Квантовая теория объясняет структуру периодической системы, положение в ней благородных газов, лантанидов, но она не превзошла Менделеева в точном предсказании свойств неоткрытых еще элементов (Sc, Ga, Ge).

### 9.5. Химическая связь и валентность

Теории химической связи и приемлемая теория валентности должны ответить на следующие вопросы:

- а) почему вообще образуются молекулы (например,  $\text{H}_2$ , а не  $\text{He}_2$ );
- б) почему атомы соединяются в определенных отношениях ( $\text{CH}_4$ , а не  $\text{CH}_5$ ), т.е. объяснить явление насыщенности;
- в) почему некоторые атомы многовалентны, связать это свойство атомов с их положением в периодической системе и электронным строением;
- г) объяснить стереохимию молекул, предсказать длины связей и углы между ними;
- д) предсказать свойства молекул, веществ, их реакционную способность.

Под химической связью понимают совокупность сил, удерживающих атомы в молекуле. Современная трактовка химической связи довольно широка, в ней говорится не только о связях между атомами в молекуле: химической связью считается любое взаимное притяжение между атомами, при образовании которого выделяется энергия в количестве не менее 21 кДж/моль. Согласно этому определению, не имеет значения, одной молекуле принадлежат атомы

или разным; не оговаривается, сколько связей может образовать тот или иной атом; связи могут быть любой природы – ионные, ковалентные, водородные, металлические и др.

Поскольку невозможно точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, то возникают приближенные квантово-механические теории химической связи: теория валентных связей, теория молекулярных орбиталей, теория свободных электронов (металлическая связь), теория кристаллического поля, теория поля лигандов. Для всех этих теорий общим является следующее: движение электронов рассматривается независимо от ядерного движения; волновой характер электронов приводит к их неразличимости; основными действующими силами между атомами, молекулами, ионами являются электрические силы (магнитные и гравитационные взаимодействия незначительны).

Все многообразие химических связей традиционно разделяют на ковалентные и ионные. *Ковалентная связь* образуется в результате обобществления электронной плотности взаимодействующих атомов и является универсальным типом взаимодействия. *Ионная связь* – частный случай ковалентной связи, когда взаимодействующие атомы заметно отличаются по электроотрицательности.

Классификация связей на ковалентные и ионные не является физически определенной, а основана на химическом опыте. Ковалентные и ионные связи следует если не противопоставлять, то, по крайней мере, различать.

Понятие металлической, водородной связей отражает скорее специфику химических объектов, нежели специфику действующих сил.

Описание химической связи в молекуле есть, по существу, описание распределения в ней электронной плотности.

### 9.5.1. Модель возникновения химической связи

Критерием образования химической связи между атомами является понижение энергии с образованием устойчивого минимума при переходе от свободных атомов к молекуле. Гейтлером и Лондоном это было показано при квантово-механическом рассмотрении молекулы водорода в рамках теории валентных связей (ВС). В соответствии с неразличимостью электронов двух атомов водорода (*a* и *b*) для  $H_2$  волновая функция  $\Psi$  молекулы строится из атомных волновых функций  $\phi_{1s_a}$  и  $\phi_{1s_b}$  в виде

$$\Psi = \varphi_{1s_a}(1) \varphi_{1s_b}(2) \pm \varphi_{1s_a}(2) \varphi_{1s_b}(1),$$

где молекулярная функция  $\Psi$  учитывает, что электрон (1) помещен у ядра атома водорода  $a$ , электрон (2) – у ядра  $b$  и наоборот ((1) и (2) – символическое обозначение координат 1-го и 2-го электронов).

В соответствии с требованиями квантовой механики при параллельных спинах электронов атомов водорода в выражении волновой молекулярной функции (антисимметричной  $\Psi_{\text{ас}}$ ) необходимо брать знак «–» (АО вычитаются, электронная плотность находится вне ядер); при антипараллельных спинах (симметричная волновая функция  $\Psi_{\text{с}}$ ) – знак «+» (АО складываются, электронная плотность находится между ядрами).

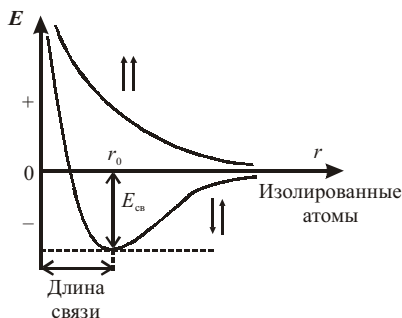


Рис. 56. Кривые потенциальной энергии для молекулы водорода

Квантово-механические расчеты для молекулы  $\text{H}_2$  с использованием двух указанных молекулярных функций привели к результатам, изображенным на рис. 56, где по оси абсцисс откладывается расстояние  $r$  между атомами водорода, за нуль отсчета энергии системы взята энергия двух атомов водорода, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга.

Ход кривых показывает, что при сближении атомов с параллельными спинами электронов энергия системы возрастает, атомы отталкиваются и молекула не образуется. При сближении атомов с антипараллельными спинами между атомами до некоторого расстояния  $r_0$  энергия системы понижается (действуют силы притяжения), а при дальнейшем сближении – возрастает, так как действуют силы отталкивания.

Равновесное расстояние между атомами, совершающими колебания относительно точки  $r_0$ , представляет собой длину химической связи ( $r_0 = 0,74 \text{ \AA}$ ). Эта рассчитанная величина практически совпадает с экспериментально определенной длиной связи Н–Н. Энергия связи в молекуле водорода составляет 436 кДж/моль.

Детальное описание природы химической связи является сложной задачей. Понижение полной энергии системы (относительно энергии изолированных атомов) при образовании молекулы является результатом действия нескольких факторов: при сближении атомов потенциальная энергия  $E_{\text{п}}$  взаимодействия каждого электрона с двумя ядрами в молекуле  $\text{H}_2$  по сравнению с одним ядром в атоме увеличивается (энергия отрицательна и соответствует притяжению). Понижается вначале и кинетическая энергия  $E_{\text{к}}$  системы, так как каждый из электронов увеличивает область своего движения (при этом полная энергия  $E = E_{\text{п}} + E_{\text{к}}$  понижается). Но при сильном сближении атомов из-за отталкивания их ядер полная энергия системы возрастает (кривая полной энергии  $E$  поднимается вверх, см. рис. 56).

Необходимо отметить, что при сильном сближении атомов и перекрывании электронных облаков форма и размеры их изменяются, АО сжимаются, вытягиваются по направлению к ядру соседнего атома.

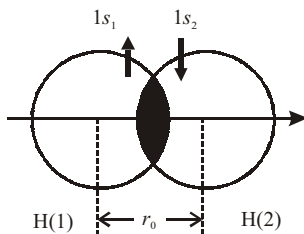


Рис. 57. Перекрывание атомных орбиталей при образовании ковалентной связи Н–Н

Доказательством значительного перекрывания электронных облаков атомов при образовании молекулы водорода (рис. 57) является тот факт, что длина связи ( $0,74 \text{ \AA}$ ) значительно меньше суммы двух атомных радиусов, равной  $1,06 \text{ \AA}$ .

В общем, быть или не быть химической связи определяется тонким балансом между эффектами притяжения и отталкивания, преобладание того или иного эффекта зависит от характера движения электронов в поле обоих ядер. Химическая связь образуется тогда, когда при сближении атомов полная энергия системы уменьшается. Электрические силы, действующие между ядрами и движущимися электронами, обуславливают соединение атомов в молекулу.

Вероятно, нельзя считать причиной возникновения химической связи ни стремление атомов к образованию двух- и восьмиелектронных оболочек благородных газов, ни наличие специфического взаимодействия между электронами с антипараллельными спинами ( $\uparrow\downarrow$ ), так как достаточно стабильным является молекулярный ион водорода  $\text{H}_2^+$ , в образовании связи которого участвует всего один электрон ( $E_{\text{св}} = 255,7$  кДж/моль).

### 9.5.2. Рассмотрение ковалентной связи в рамках теории валентных связей

Основным условием образования ковалентной связи является перекрывание атомных орбиталей, которое должно быть значительным; перекрывающиеся атомные орбитали должны обладать близкой энергией и подходящей симметрией.

Величина перекрывания атомных орбиталей (рис. 58) может быть положительной, при этом перекрывающиеся области АО имеют одинаковый знак (а); отрицательной, когда перекрывающиеся области АО имеют противоположные знаки (б) или нулевой, когда имеются равные области отрицательного и положительного перекрывания (в).

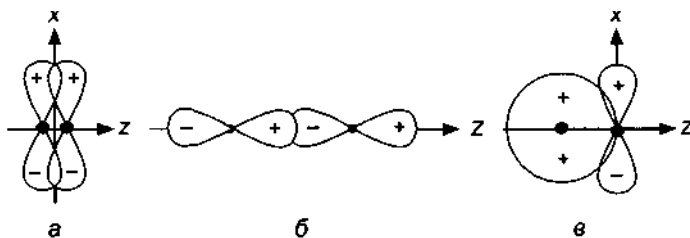


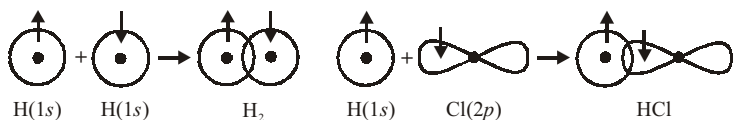
Рис. 58. Некоторые случаи положительного (а), отрицательного (б) и нулевого (в) перекрывания АО



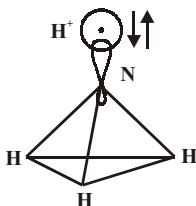
В области положительного перекрытия двух атомных орбиталей  $\phi_1$  и  $\phi_2$  электронная плотность  $(\phi_1 + \phi_2)^2$  выше, чем просто сумма плотностей двух отдельных орбиталей  $(\phi_1^2 + \phi_2^2)$  на величину  $2\phi_1\phi_2$  и осуществляется связывающее взаимодействие (а). В случае отрицательного перекрытия суммарная электронная плотность уменьшается на величину  $2\phi_1\phi_2$ , межъядерное отталкивание возрастает, появляется разрыхляющее взаимодействие между атомами (б). При перекрытии, равном нулю, возникает ситуация несвязывающего взаимодействия (в).

В соответствии с теорией валентных связей (ВС) каждая пара атомов в ковалентной молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар и каждая такая химическая связь локализована, двухцентровая, двухэлектронная и образована перекрытием атомных орбиталей. При описании молекулы в рамках теории ВС основываются на представлениях об атомных орбиталях, не измененных в молекуле.

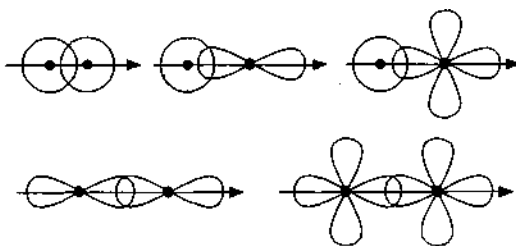
В образовании ковалентной связи участвуют либо только неспаренные электроны обоих атомов (обменный механизм образования связи), как это имеет место при образовании молекулы водорода, хлороводорода:



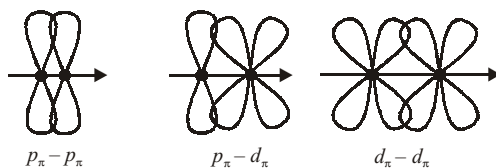
либо участвуют свободные атомные орбитали одного атома и электронные пары другого (донорно-акцепторный механизм образования связи). Так, донорно-акцепторная связь в ионе аммония образуется между молекулой аммиака, в которой атом азота – донор – имеет неподеленную электронную пару на  $sp^3$ -гибридной орбитали, и ионом водорода  $\text{H}^+$ , имеющим свободную атомную  $1s$ -орбиталь:



Связь, обеспечивающая перекрывание электронных облаков, симметричное относительно оси, соединяющей ядра, называется  $\sigma$ -связью. Эта связь имеет одну область перекрывания, максимум которой лежит на линии связи и обладает цилиндрической симметрией. В образовании  $\sigma$ -связи участвуют электроны с любым значением орбитального квантового числа  $l$ :



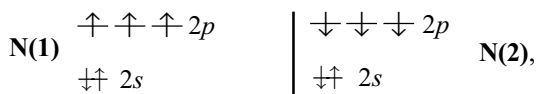
Связь, образуемая двумя  $p$ -электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей ядра, называется  $\pi$ -связью. Эта связь имеет две области перекрывания, максимум которого лежит на перпендикуляре к линии  $\sigma$ -связи; плоскость рисунка, изображающая  $\pi$ -связь, является плоскостью ее симметрии; поверхность, проходящая через ядра (перпендикулярно к плоскости рисунка), называется узловой поверхностью, в ней  $\pi$ -электронная плотность равна нулю;  $\pi$ -связь является компонентой кратной связи и возникает при перекрывании  $p$ -,  $d$ -орбиталей (перекрывание типа  $p_\pi - p_\pi$ ,  $p_\pi - d_\pi$ ,  $d_\pi - d_\pi$ ):



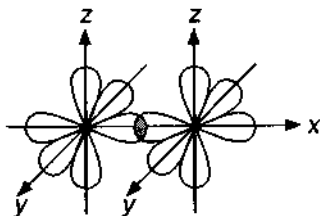
Связь, образованная перекрыванием  $d$ -орбиталей (четырьмя их лепестками) и имеющая две узловые плоскости  $d$ -электронной плотности, называется  $\delta$ -связью.

Рассмотрим образование химической связи в молекуле азота.

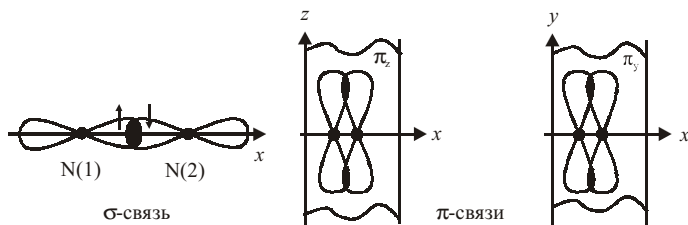
Два атома азота  $N(1)$  и  $N(2)$ , имеющие в качестве валентных  $2s$ - и  $2p$ -электроны



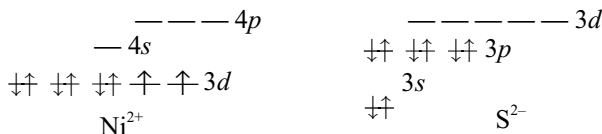
при перекрывании  $p$ -орбиталей (электроны с антипараллельными спинами) образуют одну  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи



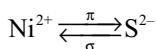
Вдоль оси  $x$  располагается  $\sigma$ -связь, а две  $\pi$ -связи лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях  $xz$  и  $xy$ :



При образовании донорно-акцепторной  $\sigma$ -связи донором электронов служит более электроотрицательный атом, а образование дативной  $\pi$ -связи, являющейся компонентой кратной связи, осуществляется перекрыванием акцепторной орбитали электроотрицательного элемента и донорной орбитали электроположительного. Так, ионы двухвалентного никеля и сульфидной серы



способны к донорно-акцепторному  $\sigma$ - и  $\pi$ -связыванию:

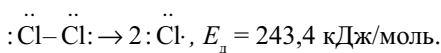


(стрелками указано направление смещения электронной плотности при образовании донорно-акцепторных  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей).

### 9.5.3. Характеристики связи

Основными характеристиками связи являются: энергия, длина, кратность, частота колебания, поляриность.

*Энергия связи* – энергия, выделяющаяся при образовании молекул из одиночных атомов. Прочность ковалентной связи между двумя атомами определяется энергией ее диссоциации на атомы (П.4). Например, энергия связи между атомами хлора в молекуле  $\text{Cl}_2$  равна той энергии, которая требуется для диссоциации  $\text{Cl}_2$  на атомы хлора:



Для характеристики энергии связи в многоатомных молекулах используют усредненные значения; энергии связи конкретной пары атомов зависят от того, в какую молекулу она входит. В табл. 16 приведены средние значения энергий некоторых связей. Энергия связи всегда является положительной величиной, так как для ее разрыва затрачивается энергия.

Таблица 16

Средние энергии некоторых связей

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
C–H	413	O–H	463
C–C	348	O–O	146
C–N	293	Cl–Cl	243,4
C–O	358	S–H	339
Si–H	323	S–Cl	253
Si–Si	226	C=C	614
Si–C	301	C≡C	839
Si–O	368	C=O	799
N–H	391	C≡O	1072
N–O	201	S=O	323
H–H	436		
H–Cl	431,6		

Длина связи равна равновесному расстоянию между ядрами. Сведения о длинах связей и валентных углах между связями в молекуле получают экспериментальными методами.

Чем выше кратность связи, тем меньше ее длина и выше энергия:

Связь	C–C	C=C	C≡C
Кратность связи, $\rho$	1	2	3
Длина связи $d$ , Å	1,54	1,34	1,20
Энергия связи $E$ , кДж/моль	348	614	839

Полярность связи обусловлена смещением связывающей электронной пары к более электроотрицательному атому, в результате чего образуется *диполь* – совокупность двух разноименных по знаку, но равных по абсолютному значению электрических зарядов  $\delta$ , расположенных на расстоянии  $l$ , называемом длиной диполя. Мерой полярности связи служит ее дипольный момент  $\mu$ , равный произведению величины заряда  $\delta$  на длину диполя  $l$ :

$$\mu = \delta l.$$

Дипольный момент связи  $\mu$  – вектор, направленный условно по оси диполя из центра отрицательного к центру положительного заряда:

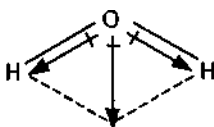


Внесистемной единицей измерения величины дипольных моментов служит дебай (Д):  $1\text{Д} = 10^{-18}$  эл.-ст.ед.·см =  $3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

В полярной связи, в отличие от неполярной, центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Чем выше разность электроотрицательностей элементов, образующих связь, тем больше величина дипольного момента связи  $\mu$ :

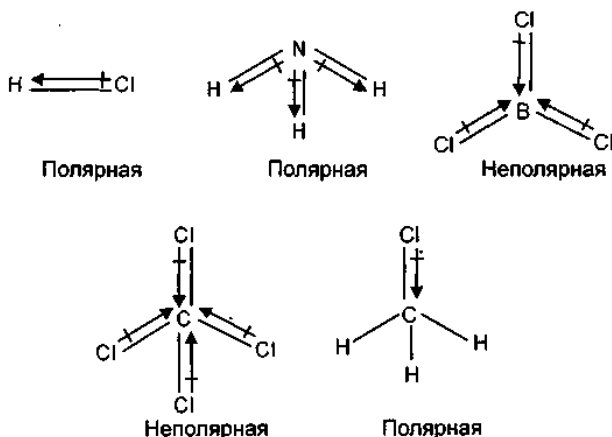
Связь (в соединении)	HF	HCl	HBr	HI
Разность электроотрицательностей элементов	1,8	1,0	0,8	0,5
Дипольный момент связи $\mu$ , Д	1,91	1,03	0,79	0,38

Дипольный момент ковалентной молекулы является суммой дипольных моментов связей, как это видно на примере молекулы воды:



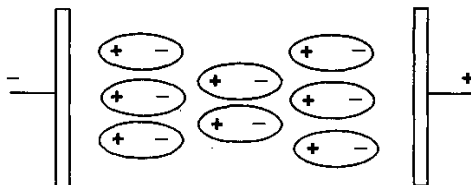
( $\rightarrow$ ) – обозначение дипольных моментов связей O–H и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Дипольный момент молекулы, содержащей более двух атомов, зависит как от величины полярности связей, так и от геометрии молекулы. При наличии полярных связей молекула может быть неполярной, если связи направлены так, что их полярности взаимно компенсируются:



На полярность молекулы влияет также наличие неподеленных электронных пар.

Дипольные моменты определяются экспериментально по способности соединений изменять емкость электрического конденсатора. Полярные молекулы, представляющие собой диполи, в заряженном конденсаторе ориентируются соответствующим образом:



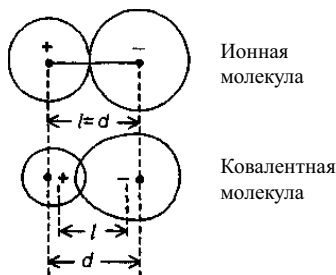
Неполярные молекулы ориентируются между заряженными пластинами конденсатора хаотически.

Знание экспериментального и теоретически рассчитанного значения дипольного момента молекулы позволяет определить эффективные заряды  $\delta$  на атомах в молекуле (ионность связи). Рассмотрим это на примере газобразной полярной молекулы HF, в которой межъядерное расстояние  $d$  (длина связи) составляет  $0,92 \text{ \AA}$ , а экспериментально найденное значение дипольного момента молекулы  $\mu_{\text{эксп}} = 1,82 \text{ Д}$ .

Если бы молекула HF была чисто ионной молекулой, то заряд на атоме H был бы равен  $+1$ , на атоме фтора  $-1$ , а расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов (длина диполя  $l$ ) было бы равно межъядерному расстоянию  $d$  ( $l = d$ ), поскольку в гипотетической ионной молекуле отсутствует перекрывание атомных орбиталей. В такой молекуле  $\mu_{\text{расч}} = ed$ , где  $e$  – заряд электрона, равный  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл.-ст.ед. в электростатической системе единиц. Два единичных заряда противоположного знака в гипотетической ионной молекуле HF создают дипольный момент

$$\mu_{\text{расч}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,92 \cdot 10^{-8} = 4,4 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст.ед.} \cdot \text{см} = 4,4 \text{ Д}.$$

В реальной ковалентной молекуле HF, в которой элементы отличаются по электроотрицательности, при образовании химической связи происходит перекрывание атомных орбиталей, электронная пара  $\sigma$ -связи смещается в сторону атома фтора и центры тяжести положительного и отрицательного зарядов смещаются с ядер атомов H и F, т.е. длина диполя в реальной молекуле становится меньше длины ее связи, что видно из следующей схемы



(смещением ядер при поляризации ионов друг другом пренебрегли). Эффективный заряд на атомах в молекуле HF определяется отношением экспериментального значения дипольного момента к рассчитанному значению для чисто ионной молекулы:

$$\delta = \frac{1,82}{4,4} = \pm 0,41,$$

т.е. можно считать, что в молекуле  $\overset{+0,41}{\text{H}} - \overset{-0,41}{\text{F}}$  связь имеет частично ионный характер (степень ионности составляет 41%).

В табл. 17 для некоторых молекул приведены экспериментальные и теоретические значения дипольных моментов, а также рассчитанные по ним степени ионности связи.

Таблица 17

Степень ионности связи в некоторых молекулах

Молекула	Длина связи $d$ , Å	$\mu_{\text{расч}}$ , Д	$\mu_{\text{эксп}}$ , Д	Степень ионности, %
H <sub>2</sub>	0,74	3,6	0,00	0
F <sub>2</sub>	1,42	6,82	0,00	0
HI	1,60	7,68	0,38	5
HBr	1,41	6,77	0,79	12
HCl	1,27	6,10	1,07	17
HF	0,92	4,4	1,82	41
KI	3,05	14,6	9,24	63
LiH	1,60	7,68	5,88	77
KF	2,17	10,4	8,60	83

### 9.5.4. Насыщаемость ковалентной связи. Понятие валентности

Ковалентная связь обладает свойствами насыщаемости и направленности.

Смысл насыщаемости заключается в том, что взаимодействие электронов, принадлежащих разным связям, вызывает явление отталкивания, т.е. валентные возможности атомов ограничены. Вследствие насыщаемости связей каждого атома молекулы имеют определенный состав.

С понятием насыщаемости связано понятие валентности атомов, которое с развитием науки изменялось, дополнялось.

Под валентностью понимают способность атомов образовывать химические связи. Количественной мерой валентности принято считать число других атомов в молекуле, с которыми данный атом образует связи. На правах синонимов употребляются частные определения валентности: ковалентность, гетеровалентность (электровалентность), координационное число (к.ч.), степень окисления (с.о.).

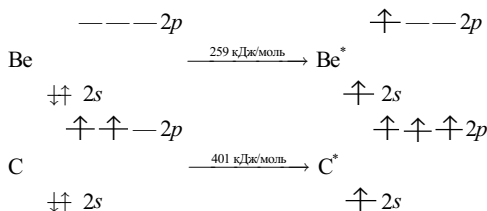
*Ковалентность* – мера способности атома к образованию преимущественно ковалентных связей, возникающих за счет двух электронов (по од-



ному электрону от каждого атома или за счет двух электронов одного атома и свободной орбитали другого).

Согласно классической электронной теории валентности (Льюис, Коссель, Гейтлер, Лондон), валентность атома в соединении равна числу его неспаренных электронов, участвующих в образовании связи, а максимальная валентность равна полному числу валентных электронов, т.е. номеру группы.

При возбуждении атома из его основного состояния происходят расщепление электронов и переход их на более высокие атомные орбитали, например:

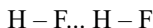


В ряду элементов второго периода у атомов N, O, F и Ne число неспаренных электронов  $N_{e-}$  в основном и возбужденном состояниях одинаково, так как промотирование электронов в  $3s$ -состояние требует большой затраты энергии:

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$N_{e-}$ , основное состояние	1	0	1	2	3	2	1	0
$N_{e-}$ , возбужд. состояние	1	2	3	4	3	2	1	0

Спиновая теория валентности не давала объяснения химической связи в комплексных соединениях. Так, в комплексных ионах  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{NH}_4]^+$  центральные атомы (ц.а.) В и N, имеющие в возбужденном состоянии всего по три неспаренных электрона, образуют по четыре ковалентных связи. Поэтому представления Гейтлера и Лондона были дополнены работами Слейтера и Полинга (теория локализованных связей), расширившими понятия валентности: образовывать связи способны не только неспаренные электроны, но и неподеленные пары и свободные валентные атомные орбитали (донорно-акцепторный тип ковалентной связи). Таким образом, суммарная валентность (ковалентность) атома равна числу валентных АО, участвующих в связи. Валентность при такой трактовке связана уже не с номером группы (числом валентных электронов), а в большей степени с номером периода (числом валентных АО).

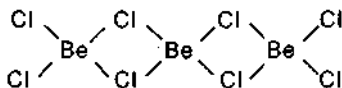
У элементов первого периода имеется одна валентная АО ( $1s$ ), поэтому ковалентность атома водорода должна быть равна единице ( $H-H$ ). Но ковалентность атома водорода может возрасти до двух за счет способности атома  $H$  образовывать водородные связи:



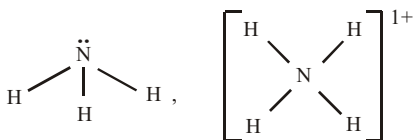
У элементов второго периода максимальное значение ковалентности может быть равно четырем, так как атомы имеют по 4 валентных АО. Так, в газообразной молекуле



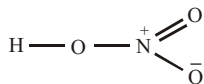
ковалентность атома  $Be$  равна двум, а в кристаллическом  $BeCl_2$  – четырем:



В соединениях азота



ковалентность азота равна трем и четырем соответственно; в газообразной молекуле азотной кислоты

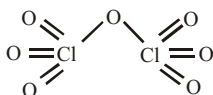


ковалентность атома азота равна четырем, электровалентность равна единице, а суммарная валентность – пяти (азот – элемент пятой группы, имеющий пять валентных электронов).

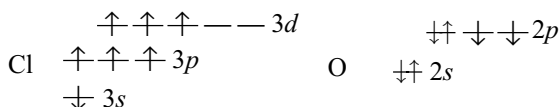
Атомы третьего периода, имеющие девять валентных АО ( $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -типа), могли бы проявить высокую ковалентность, но их небольшие раз-

меры не позволяют образовать более шести ковалентных  $\sigma$ -связей с соседями ( $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $\text{SF}_6$ ). Увеличение размера атома ведет к увеличению его ковалентности ( $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ).

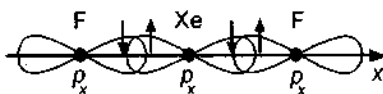
В общем, ковалентность атома равна сумме  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связей, образуемых атомом. Так, в молекуле



ковалентность атома хлора равна семи. Каждый атом хлора в возбужденном состоянии имеет семь неспаренных электронов, участвующих в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей с неспаренными  $p$ -электронами атомов кислорода:



Если отвергнуть требование двухцентральной локализации связи, то понятие валентности еще может быть расширено. Так, каждая атомная  $p$ -орбиталь центрального атома, заселенная парой электронов, способна обеспечивать связь не с одним, а с двумя атомами (трехцентровая связь), как это представляется, например, при образовании молекулы дифторида ксенона:



*Гетеровалентность* (электровалентность) – мера способности атома к образованию ионных связей, возникающих за счет электростатического взаимодействия ионов, образующихся при полном (или почти полном) переходе электронов от одного атома к другому; электровалентность совпадает с зарядом иона.

*Координационное число* центрального атома равно числу атомов, ионов или молекул, находящихся в непосредственной близости к нему в молекуле, комплексном соединении или кристалле, и всегда равно числу  $\sigma$ -связей центрального атома.

*Степень окисления* атома в соединении – это электрический заряд, условно приписываемый атому по следующим правилам: в ионном соединении степень окисления совпадает с зарядом ионов; в ковалентном соединении степень окисления равна заряду, который получил бы атом, если бы все пары электронов, осуществляющие связь, были целиком перенесены к более электроотрицательному атому. В простом соединении степень окисления атома принимается равной нулю. Так, в хлориде натрия  $\text{NaCl}$   $\text{с.о.}(\text{Cl}) = -1$ ,  $\text{с.о.}(\text{Na}) = +1$ ; в  $\text{HCl}$   $\text{с.о.}(\text{Cl}) = -1$ ,  $\text{с.о.}(\text{H}) = +1$ ; в  $\text{Cl}_2$   $\text{с.о.}(\text{Cl}) = 0$ . Величина степени окисления атома всегда записывается с указанием знака.

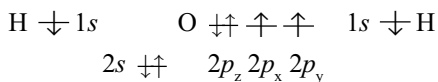
Исходя из многогранности понятия валентности, охарактеризуем, например, валентность атома железа в соединении  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : ковалентность атома железа в комплексном ионе соли выше шести (кроме образования шести  $\sigma$ -связей с шестью лигандами атом железа участвует в дативном  $\pi$ -связывании с лигандами, передавая свои  $d$ -электроны на  $\pi$ -разрыхляющие молекулярные орбитали ионов  $\text{CN}^-$ ); координационное число атома железа равно 6; степень окисления атома железа равна +2.

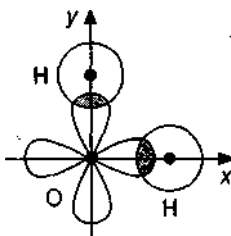
#### 9.5.5. Направленность ковалентной связи. Стереохимия газообразных молекул

Форма электронных облаков, участвующих в связи, и принцип максимального перекрывания АО позволяют в простых случаях судить о геометрии ковалентных молекул. Конфигурация молекулы определяется взаимным расположением в пространстве АО, участвующих в образовании связи, направленностью  $\sigma$ -связей с учетом влияния неподеленных пар электронов (НП); считается, что  $\pi$ -связь не оказывает влияния на величину валентных углов (но влияет на длину и энергию связи).

Подходы к рассмотрению геометрии простых молекул непереходных элементов могут быть разными.

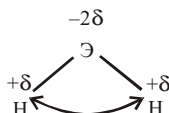
1. В образовании молекулы могут участвовать «чистые» (негибридизованные) атомные орбитали ц.а. Так, при образовании молекулы  $\text{H}_2\text{O}$   $2p_{x,y}$ -орбитали атома кислорода, имеющие неспаренные электроны, вдоль осей  $x$  и  $y$  перекрываются с  $1s$ -орбиталями двух атомов водорода:





Оси двух областей вероятности нахождения двух пар электронов  $\sigma$ -связей взаимно перпендикулярны, т.е. в  $\text{H}_2\text{O}$  две  $\sigma$ -связи О–Н должны образовывать валентный угол, равный  $90^\circ$ . В действительности  $\angle \text{НОН} = 104^\circ 30'$ , что можно объяснить отталкиванием между собой положительно поляризованных атомов водорода.

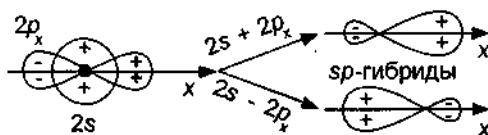
Уменьшение полярности связи Н–Э в ряду однотипных молекул  $\text{H}_2\text{Э}$  (где Э – элемент главной подгруппы шестой группы) с уменьшением электроотрицательности (ЭО) элемента, уменьшение эффективного заряда на атоме водорода способствует ослаблению отталкивания между атомами водорода в молекуле  $\text{H}_2\text{Э}$



и, следовательно, уменьшению величины валентного угла:

$\text{H}_2\text{Э}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{Se}$	$\text{H}_2\text{Te}$
ЭО(Э)	3,5	2,5	2,4	2,1
$\angle \text{НЭН}$	104,5	92	91	89,3

2. В образовании молекулы могут участвовать гибридизованные атомные орбитали ц.а. Концепция о гибридизации АО является удобным математическим приемом в теоретической химии. Полинг предлагает при рассмотрении химической связи несколько различных АО, не сильно отличающихся по энергии, заменить тем же числом одинаковых по энергии гибридных АО. Например, из двух валентных атомных орбиталей типа  $2s$  и  $2p_x$  можно получить две  $sp$ -гибридные атомные орбитали:

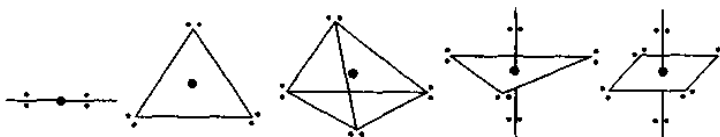


Образующиеся две  $sp$ -гибридные атомные орбитали располагаются друг относительно друга под углом в  $180^\circ$

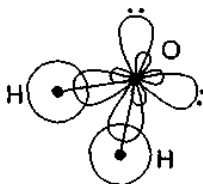


Наиболее часто встречающимися типами гибридизации атомных орбиталей являются  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $sp^3d$ ,  $sp^3d^2$ ,  $sp^2d$ .

Геометрия молекул определяется расположением гибридных атомных орбиталей со связывающими и несвязывающими электронными парами. Электронные пары валентного уровня многовалентного центрального атома располагаются так, чтобы отталкивание между ними было минимальным: две электронные пары располагаются линейно; три – в плоскости треугольника; четыре – тетраэдрически или в плоскости квадрата; пять – в вершинах тригональной бипирамиды; шесть – октаэдрически.

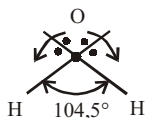


Рассмотрим геометрию газообразной молекулы воды с участием гибридных орбиталей центрального атома кислорода, имеющего восемь электронов в валентном слое, т.е. четыре электронных пары: две связывающих (поделенных с атомами водорода) и две несвязывающих (неподеленных). Для расположения в пространстве четырех электронных пар необходимо четыре гибридные атомные орбитали, которые можно получить, гибридизуя  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -орбитали атома кислорода. Четыре  $sp^3$ -гибридных орбитали должны быть направлены к вершинам тетраэдра, две из них перекрываются с  $s$ -орбиталями атомов водорода, а две заняты неподеленными парами. Итак, в молекуле воды расположение электронных пар ц.а. в пространстве тетраэдрическое, а форма молекулы, определяемая расположением лишь поделенных пар, – угловая:



Величина валентного тетраэдрического угла составляет  $109,5^\circ$ , экспериментальное значение угла  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  составляет  $104,5^\circ$ . Гиллеспи была предложена концепция, объясняющая факт влияния неподеленной пары на стереохимию молекулы. Согласно этой концепции, расталкивание двух несвязывающих электронных пар больше, чем расталкивание связывающей и несвязывающей пары, которое, в свою очередь, больше расталкивания двух связывающих пар.

По Гиллеспи, геометрия молекулы определяется расположением поделенных и неподеленных пар. Так, в молекуле воды неподеленные пары атома кислорода находятся ближе к его ядру, чем поделенные; расталкивание сближенных неподеленных пар уменьшает тетраэдрический угол  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  до  $104,5^\circ$ :


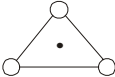
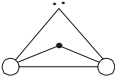
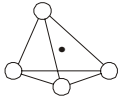
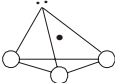
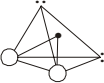


В табл. 18 приведены примеры, указывающие на зависимость геометрической формы молекул от числа поделенных (ПП) и неподеленных (НП) электронных пар валентного уровня центрального атома, являющегося, в основном, атомом непереходного элемента.

### 9.5.6. Рассмотрение ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей

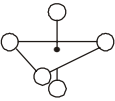
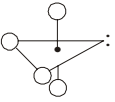
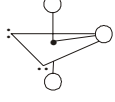
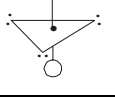
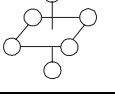

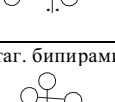
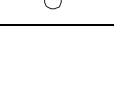
Теория валентных связей излишне сложна в математическом описании; модель двухэлектронной связи атомов в молекуле, положенная в основу теории валентных связей, не всегда пригодна: так, эта теория не может объяснить образование связи в молекулах-радикалах ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ), в электронодефицитных молекулах ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ); возникают затруднения при рассмотрении в рамках этой теории химической связи в комплексных соединениях ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ),

Геометрическая форма молекул и ионов переходных элементов

Число электронных пар ц.а.		Тип гибридизации ц.а.	Расположение электронных пар ц.а. в пространстве	Геометрическая форма молекулы, иона	Примеры
ПП	НП				
1	2	3	4	5	6
2	0	$sp$	Линейное	Линейная 	$\text{CO}_2$ , $\text{BeCl}_2$ , $\text{HCN}$ , $\text{ZnCl}_2$
3	0	$sp^2$	Плоский треугольник	Плоский треугольник 	$\text{BF}_3$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{GaI}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{C}_2\text{H}_4$
2	1		Плоский треугольник	Угловая 	$\text{SnI}_2$ , $\text{PbI}_2$ (газ)
4	0	$sp^3$	Тетраэдрическое	Тетраэдр 	$\text{CH}_4$ , $\text{CF}_4$ , $\text{GeF}_4$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{BH}_4^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$
3	1		Тетраэдрическое	Тригон. пирамида 	$\text{NH}_3$ , $\text{NF}_3$ , $\text{PF}_3$ , $\text{H}_3\text{O}^+$
2	2		Тетраэдрическое	Угловая 	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{F}_2\text{O}$ , $\text{SCl}_2$ , $\text{TeBr}_2$ , $\text{NH}_2$



Окончание табл. 18

1	2	3	4	5	6
5	0	$sp^3d$	Тригональное бипирамидальное	Тригон. бипирамида 	$PCl_5$ (газ), $SbF_5$
4	1		Тригональное бипирамидальное	Неправ. тетраэдр 	$TeCl_4$ , $SCl_4$
3	2		Тригональное бипирамидальное	Т-образн. (указатель) 	$ClF_3$ , $BrF_3$
2	3		Тригональное бипирамидальное	Линейная 	$ICl_2^-$ , $I_3^-$
6	0	$sp^3d^2$	Октаэдрическое	Октаэдр 	$SF_6$ , $PF_6^-$
5	1		Октаэдрическое	Квадратн. пирамида 	$IF_5$ , $BrF_5$
4	2		Октаэдрическое	Плоский квадрат 	$ICl_4^-$
7	0	$sp^3d^2f$	Пентагональное бипирамидальное	Пентаг. бипирамида 	$IF_7$

Примечание. Г – атом галогена.

металлах, интерметаллидах. Более общая теория ковалентной связи – теория молекулярных орбиталей (МО) – плодотворна для объяснения электронного строения не только вышеперечисленных неорганических, но и органических соединений.

В теории МО подход к рассмотрению электронного строения молекулы близок к тому, которым пользуются в теории строения атома.

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохранившихся индивидуальных атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов.

2. Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией  $\Psi$ , являющейся решением уравнения Шредингера и называемой молекулярной орбиталью. В отличие от одноцентральной АО, МО – многоцентровая. Как для электрона в атоме, так и в молекуле  $|\Psi|^2$  определяет плотность вероятности нахождения электрона в определенной точке пространства или плотность электронного облака.

3. Каждой МО в молекуле соответствует определенная энергия, приближенно характеризующаяся потенциалом ионизации молекулы.

4. Совокупность МО молекулы с указанием их типа и числа электронов на них дает ее электронную конфигурацию.

5. Заполнение МО электронами подчиняется тем же правилам, что и заполнение АО.

6. При рассмотрении электронной системы двухатомной молекулы будем исходить из готового остова – из двух ядер атома водорода и одного электрона, т.е. молекулярного иона  $H_2^+$ , прибавляя далее в систему по одному электрону.

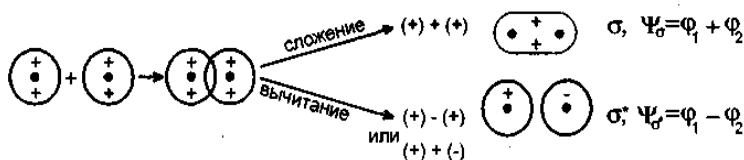
Молекулярный ион  $H_2^+$  образуется в разрядных трубках, наполненных водородом, в низкотемпературной плазме. Это довольно устойчивая частица ( $E_{св} = 255,7$  кДж/моль), хотя связь в ней образована одним электроном.

В общепринятом приближении квантовой механики МОЛКАО молекулярную орбиталь рассматривают как линейную комбинацию атомных орбиталей. При образовании молекулы АВ из атомов А и В электроны химической связи в равной мере принадлежат обоим атомам. Если атомные волновые функции (атомные орбитали)  $\phi_A$  и  $\phi_B$  являются состояниями с равной энергией, то они вносят одинаковый вклад в молекулярную функцию  $\Psi$  – симметричную  $\Psi_s$ , полученную сложением атомных волновых функций, и асимметричную  $\Psi_{as}$ , полученную вычитанием волновых атомных функций:

$$\begin{aligned}\Psi_s &= \phi_A + \phi_B, \\ \Psi_{as} &= \phi_A - \phi_B.\end{aligned}$$

Укажем основные правила метода МОЛКАО.

1. Валентная группа молекулярных орбиталей формируется из валентных атомных орбиталей, число МО равно числу комбинируемых АО (глубинные атомные орбитали при формировании МО во внимание не принимаются). Так, при образовании молекулы водорода линейные комбинации атомных орбиталей двух атомов водорода  $\phi_1$  и  $\phi_2$  дают две молекулярные волновые функции  $\sigma$ -типа ( $\sigma$ -связывающая МО и  $\sigma$ -разрыхляющая МО,  $\sigma^*$ ):

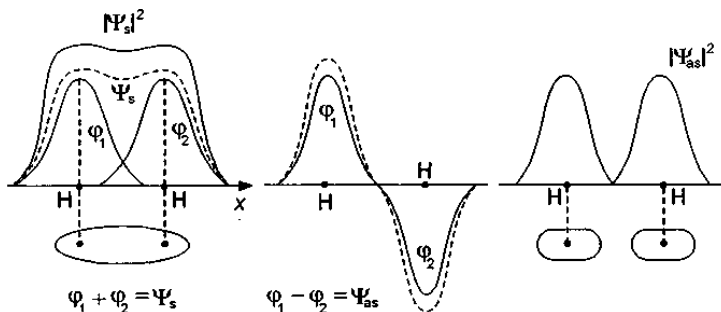


2. В валентной группе МО различают связывающие, несвязывающие и разрыхляющие МО; число связывающих МО равно числу разрыхляющих.

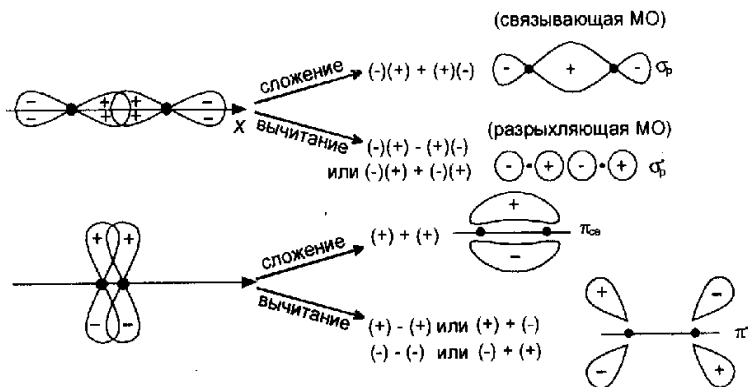
Уровни или МО, которым соответствует понижение энергии при сближении атомов (по сравнению с исходной энергией атомных орбиталей), называются связывающими. Максимум электронной плотности связывающей МО находится между ядрами в области перекрывания АО, электронное облако обтекает оба ядра.

Уровни, соответствующие увеличению энергии при сближении атомов, составляют разрыхляющие МО, электронная плотность которых лежит вне пространства между ядрами, электронное облако сконцентрировано возле каждого ядра.

Графическое сложение и вычитание волновых функций  $\phi_1$  и  $\phi_2$  двух атомов водорода будет выглядеть так:



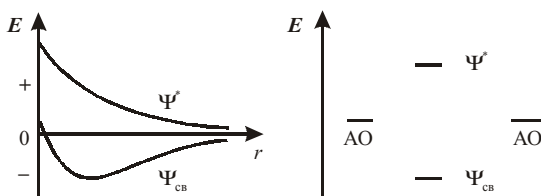
3. По характеру электронного облака МО делятся на  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -типы. Покажем ниже формы  $\sigma$ - и  $\pi$ -МО, полученные перекрыванием  $p$ -атомных орбиталей:



4. Молекулярные орбитали заполняются электронами в порядке их энергетической выгоды, в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

5. Схема МО (относительное энергетическое расположение АО и МО) относится к условиям равновесного межъядерного расстояния в молекуле, относительная энергия МО с помощью черты указывается в центре диаграммы, а энергия АО взаимодействующих атомов – по бокам.

Если энергию АО изолированных атомов принять равной нулю, то при сближении атомов и их взаимодействии возникновение связывающей МО ( $\Psi_{\text{св}}$ ) и разрыхляющей МО ( $\Psi^*$ ) можно изобразить графически и с помощью энергетической диаграммы:



( $r$  – расстояние между атомами).

В схемах МО гомоядерных молекул, образованных атомами элементов первого и второго периодов, исходят из готового остова ( $\text{H}_2^+$ ), вводят далее новый электрон в поле двух ядер и образующиеся МО заполняют электронами:

$\text{AO}_{\text{H}}$	$\left  \begin{array}{c} \text{MO}_{\text{H}_2^+} \\ -\sigma_s^* \end{array} \right $	$\text{AO}_{\text{H}^+}$	$\text{AO}_{\text{H}}$	$\left  \begin{array}{c} \text{MO}_{\text{H}_2} \\ -\sigma_s^* \end{array} \right $	$\text{AO}_{\text{H}}$	$\text{AO}_{\text{He}}$	$\left  \begin{array}{c} \text{MO}_{\text{He}_2^+} \\ \uparrow \sigma_s^* \end{array} \right $	$\text{AO}_{\text{He}^+}$
$\uparrow$		—	$\uparrow$		$\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		$\uparrow$
1s	$\uparrow \sigma_s$	1s	1s	$\uparrow\uparrow \sigma_s$	1s	1s	$\uparrow\uparrow \sigma_s$	1s
$E$ , кДж/моль	255,7			436			230	
$l$ , Å	1,06			0,74			1,08	
$\rho$	0,5			1			0,5	
Электронная формула	$\sigma_s^1 \sigma_s^*$			$\sigma_s^2 \sigma_s^*$			$\sigma_s^2 \sigma_s^{*1}$	

Как видно из приведенных данных, чем выше энергия связи  $E$  в молекуле или молекулярном ионе, тем меньше длина связи  $l$ . Кратность связи  $\rho$  равна полуразности числа электронов, находящихся соответственно на связывающих и разрыхляющих МО.

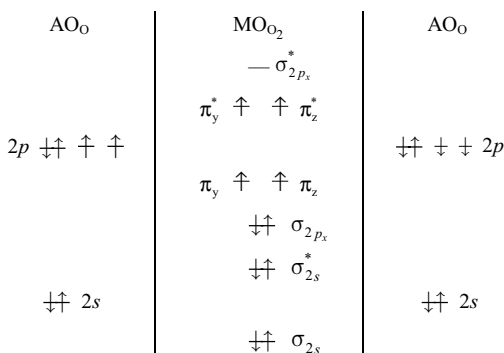
В двухатомных молекулах, образованных легкими элементами второго периода (энергия  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей отличается незначительно), энергетическая последовательность МО, согласно спектроскопическим данным, следующая:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_{2p_x} < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{2p_x}^*$$

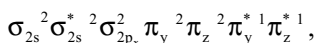
(образование  $\sigma$ -связи осуществляется вдоль оси  $x$  за счет перекрывания  $2p_x$ -орбиталей двух атомов). Для молекул, образованных элементами второго периода, начиная с азота, последовательность МО такова:

$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_y = \pi_z < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{2p_x}^*.$$

Так, например, для молекулы  $\text{O}_2$  схема МО имеет вид



Электронная формула молекулы кислорода



кратность связи  $\rho = 2$ , т.е. связь в молекуле кислорода двойная, ее можно считать также тройной, но разрыхленной двумя неспаренными электронами.

Только теория молекулярных орбиталей может объяснить парамагнетизм молекулярного кислорода, обусловленный наличием двух неспаренных электронов на  $\pi$ -разрыхляющих МО.

Приводим относительные диаграммы МО для двухатомных молекул, образованных легкими элементами второго периода, а также энергию, длину и кратность связи:

$E_{MO}$	MO <sub>Li<sub>2</sub></sub>	MO <sub>[Be<sub>2</sub>]</sub>	MO <sub>B<sub>2</sub></sub>	MO <sub>C<sub>2</sub></sub>
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	—
$\pi_{y,z}^*$	— —	— —	— —	— —
$\sigma_{2p_x}$	—	—	—	—
$\pi_{y,z}$	— —	— —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow$
$\sigma_{2s}^*$	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$
$\sigma_{2s}$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow$
$E, \text{кДж/моль}$	99,0		276,0	605,0
$l, \text{\AA}$	2,67		1,59	1,24
$\rho$	1		1	2

Газообразная молекула Be<sub>2</sub> не образуется, так как в ней число связывающих электронов было бы равно числу разрыхляющих электронов, а разрыхление сильнее связывания.

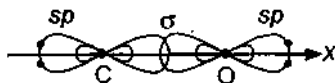
$E_{\text{МО}}$	$\text{MON}_2$	$\text{MOO}_2$	$\text{MOF}_2$	$\text{MO}[\text{Ne}_2]$
$\sigma_{2p_x}^*$	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{y,z}^*$	— —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_{y,z}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_{2p_x}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$E, \text{кДж/моль}$	954,4	489,3	158,0	
$l, \text{\AA}$	1,1	1,21	1,42	
$\rho$	3	2	1	

Схемы МО для двухатомных молекул, образованных более тяжелыми элементами второго периода, приведены ниже:

Схему МО для гетероядерной молекулы, образованной элементами второго периода, рассмотрим на примере молекулы CO, изоэлектронной с молекулой  $\text{N}_2$ .

$\text{AO}_\text{C}$	$\text{MO}_{\text{CO}}$	$\text{AO}_\text{O}$
	— $\sigma^*$	
	— — $\pi_{y,z}^*$	
$2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \text{—}$	$\uparrow\downarrow \sigma_n''$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow 2p$
	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \pi_{y,z}$	
$\uparrow\downarrow 2s$	$\uparrow\downarrow \sigma$	
	$\uparrow\downarrow \sigma_n'$	$\uparrow\downarrow 2s$

Согласно схеме молекулярных орбиталей CO по Орчину и Джаффе орбитали  $\sigma$  и  $\sigma^*$  образованы перекрыванием  $sp$ -гибридных орбиталей атомов C и O по линии  $\sigma$ -связи C—O:



Две МО ( $\sigma_n'$  и  $\sigma_n''$ ) происходят в основном от донорных  $sp$ -орбиталей атомов O и C соответственно, являются несвязывающими и заполнены электронами. За счет донорной пары электронов несвязывающей орбитали  $\sigma_n''$

(эта пара электронов локализована на атоме углерода) молекула  $\text{:C} \equiv \text{O:}$  является лигандом в карбонилах металлов ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ).

Образование двух  $\pi$ -связей в молекуле CO осуществляется системой  $\pi$ -молекулярных орбиталей ( $\pi_y$  и  $\pi_z$ ). На рис. 59 показаны одна  $\pi$ -связывающая ( $\pi_y$ ) и одна  $\pi$ -разрыхляющая ( $\pi_y^*$ ), а также несвязывающие ( $n$ ) МО молекулы CO.

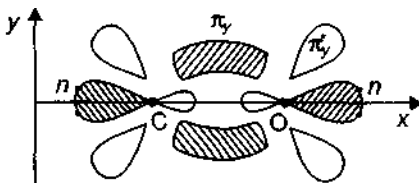
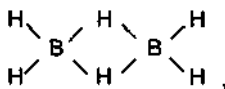


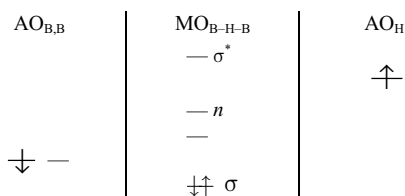
Рис. 59. Молекулярные орбитали молекулы CO:  
 $\pi_y$  – связывающая,  $\pi_y^*$  – разрыхляющая и несвязывающие  $n$ -орбитали

Теория молекулярных орбиталей в отличие от других теорий дает описание химической связи в электронодефицитных молекулах, например в молекуле диборана



в которой на 8 связей приходится всего 12 электронов.

Если представить, что АО атомов бора находятся в  $sp^3$ -гибридизации, то каждый атом бора образует по две двухцентровых, двухэлектронных  $\sigma$ -связи B–H с концевыми атомами водорода и участвует в образовании двух трехцентровых двухэлектронных связей B–H–B с мостиковыми атомами водорода. Схема МО трехцентрового фрагмента связи молекулы  $\text{B}_2\text{H}_6$  представлена ниже.



Связывающая и разрыхляющая МО ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ) и несвязывающая  $n$ -орбиталь являются трехцентровыми.



### 9.5.7. Ионная связь в газообразных ионных молекулах, ионных кристаллах, расплавах и растворах. Поляризация ионов

Образование ионных связей объясняется электростатическим притяжением между ионами противоположных знаков, ионы образуются благодаря переносу электронов между атомами, отличающимися по электроотрицательности. Ионная связь является не самым простым и понятным видом связи. Чисто ионных связей нет, и доказательством этому являются: 1) несовпадение энергии образования ионной газообразной молекулы, рассчитанной по электростатической модели, с экспериментально полученной величиной; 2) отличие эффективного заряда  $\delta$  на атомах в ионных кристаллах, определенного рентгеноспектральным методом, от номинального заряда:

Кристалл	NaF	NaCl	NaBr	NaI	MgO	CaO	CaF <sub>2</sub>	ZnS
$\pm \delta$	0,93	0,74	0,69	0,71	1,20	1,18	1,50	0,85

Реальные связи носят промежуточный характер между чисто ионными и ковалентными связями.

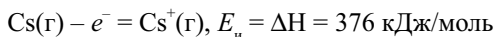
Ионные газообразные молекулы встречаются редко; в ионных кристаллах, в большинстве расплавов и растворов электролитов нет молекул.

Ионные молекулы можно обнаружить в парах ионных соединений, например при сублимации твердого хлорида натрия при температуре  $\sim 1500^\circ\text{C}$ , при нагревании LiF до  $1100^\circ\text{C}$ . В парах ионных соединений содержатся не только ионные молекулы ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\text{F}^-$ ), но и другие частицы (молекулярные ассоциаты  $(\text{NaCl})_2$ ,  $(\text{NaCl})_3$ , сложные ионы  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{NaCl}_2^-$ ). У газообразной молекулы NaCl большой дипольный момент ( $\mu = 8,97$  Д), что соответствует перемещению 0,8 заряда электрона на длину связи  $2,36 \text{ \AA}$  от атома Na к атому Cl.

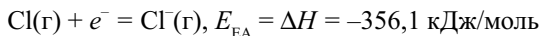
Ионная связь имеет место только в том случае, если энергия кулоновского взаимодействия  $U$  между ионами превышает разность энергии ионизации  $E_{\text{и}}$  и сродства к электрону  $E_{\text{ЕА}}$ , необходимую для образования изолированных ионов. Ионная связь образуется только между атомами с небольшими энергиями ионизации (элементы главных подгрупп первой и второй групп) и атомами с большим сродством к электрону (элементы главных подгрупп шестой, седьмой групп).

Можно оценить энергию образования газообразной ионной молекулы, например молекулы CsCl.

При взаимодействии газообразных атомов Cs и Cl могут образоваться свободные ионы:



(удаление электрона с  $6s$ -орбитали цезия);



(размещение электрона на  $3p$ -орбитали хлора).

Указанный процесс образования газообразных ионов сопровождается затратой энергии в 19,9 кДж/моль ( $376 - 356,1 = 19,9$  кДж/моль). Но ионная система стабильнее атомной из-за сил притяжения между ионами, понижающих потенциальную энергию системы.

Сила притяжения между свободными однозарядными ионами на расстоянии  $r$  по закону Кулона равна

$$F = \frac{Z_1 e \cdot Z_2 e}{r^2} = \frac{e^2}{r^2},$$

где  $Z_1 e$  и  $Z_2 e$  – заряды ионов в единицах заряда электрона, причем заряды  $Z_1$  и  $Z_2$  по модулю равны единице. Энергия притяжения двух однозарядных ионов

$$U = - \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = - \frac{e^2}{r}.$$

Для моля однозарядных ионов энергия притяжения

$$U = - \frac{N_A e^2}{r} = - \frac{6,022 \cdot 10^{23} (4,8 \cdot 10^{-10})^2}{r} = - \frac{1,387 \cdot 10^5}{r} \text{ пм},$$

где  $N_A$  – число Авогадро; пм – пикометр.

Если расстояние  $r$  между ионами выразить в пикометрах ( $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ ), то в соответствии с использованными размерностями правая часть приведенного равенства дает энергию, выраженную в килоджоулях. Уже для расстояния между ионами

$$r = \frac{1,387 \cdot 10^5}{19,9} = 6,97 \cdot 10^3 \text{ пм} = 69,7 \text{ \AA}$$

кулоновская стабилизация достаточна для образования ионной системы цезий – хлор. Поскольку наблюдаемое в парах CsCl межионное расстояние ( $2,9 \text{ \AA}$ ) намного меньше рассчитанного предельного ( $69,7 \text{ \AA}$ ), то, вероятно, ионная молекула хлорида цезия должна в парах существовать.

Основными свойствами ионной связи в отличие от ковалентной являются ее ненаправленность (благодаря сферической симметрии ионы притягиваются ионами противоположного знака в одинаковой степени в любом направлении) и ненасыщаемость (один ион может взаимодействовать с переменным и большим количеством ионов противоположного знака). Ненасыщаемость ионной связи обуславливает высокие координационные числа ионов в ионных соединениях и образование бесконечных трехмерных решеток.

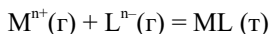
При обычной температуре ионные соединения существуют в твердом состоянии. Так, с помощью рентгеноструктурного анализа в кристаллическом NaCl не обнаружено дискретных молекул  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , а имеется правильная решетка из положительных и отрицательных ионов. В ионном кристалле NaCl каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда, кулоновская стабилизация значительно усиливается и силы притяжения в кристалле велики.

Строение ионного соединения определяется двумя факторами: относительными размерами ионов и требованием электронейтральности структуры как целого (число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных).

Небольшая величина энтропии плавления NaCl указывает на то, что структура расплавленной соли близка к структуре кристаллического состояния. Наличие ионов в расплавах солей доказывается их электропроводностью. Если твердый хлорид натрия – изолятор, то расплав NaCl – проводник. Это приводит к выводу, что расплав соли состоит из сравнительно регулярно расположенных подвижных ионов.

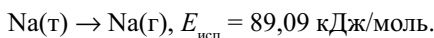
Вещества, состоящие из ионных кристаллов, тверды, являются изоляторами (небольшая проводимость обуславливается дефектами в кристалле), имеют высокие температуры плавления и кипения, так как прочны связи между ионами в решетке; плавятся с увеличением объема, поскольку ионные решетки обладают компактной структурой.

Сила взаимодействия ионов в кристалле характеризуется энергией кристаллической решетки, являющейся изменением энтальпии реакции

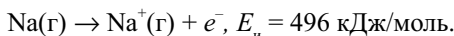


Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки является сложной задачей и осуществлено только в нескольких случаях. Но ее величина может быть связана с другими энергетическими характеристиками с помощью цикла Борна–Габера. Оценим энергию кристаллической решетки хлорида натрия по составленному из ряда стадий циклу Борна–Габера.

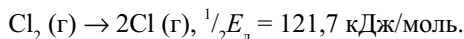
1. Один моль Na из его стандартного состояния (твердый натрий), затратив энергию, равную энергии испарения (П. 14), переходит в состояние газообразных атомов:



2. Моль атомов Na(г), поглотив энергию, равную энергии ионизации (П. 12), превращается в моль ионов  $Na^{+}(г)$ :



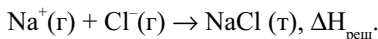
3. Стандартное состояние хлора –  $Cl_2(г)$ . Для получения моля газообразных атомов хлора необходимо затратить энергию, равную половине энергии диссоциации хлора (П. 4):



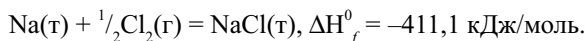
4. При переходе моля газообразных атомов хлора в ионы выделяется энергия, равная энергии сродства к электрону (П. 5):



5. Газообразные ионы  $Na^{+}$  и  $Cl^{-}$  конденсируются в кристаллическую решетку NaCl с выделением энергии, равной энергии (энтальпии) кристаллической решетки:

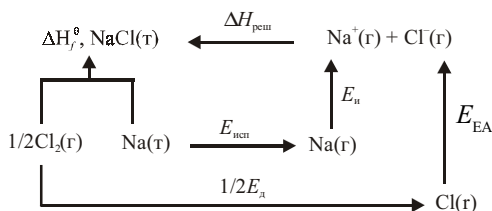


6. Один моль NaCl (т) образуется из простых веществ в их стандартных состояниях с выделением энергии, равной энтальпии образования твердого хлорида натрия (П.2):



Знаки энергетических эффектов стадий цикла подчиняются правилу: выделяемая энергия считается отрицательной, а поглощаемая – положительной.

Рассмотренный цикл Борна–Габера можно представить в виде схемы



Применив к указанной системе закон Гесса, получим соотношение

$$\Delta H_f^0(\text{NaCl(т)}) = E_{\text{исп}} + E_{\text{и}} + \frac{1}{2}E_{\text{д}} + E_{\text{ЕА}} + \Delta H_{\text{реш}},$$

из которого можно вычислить энергию кристаллической решетки хлорида натрия:

$$\Delta H_{\text{реш}} = -411,1 - 89,09 - 496 - 121,7 + 351,6 = -766,29 \text{ кДж/моль.}$$

Экспериментально определенное значение энергии кристаллической решетки по данным изучения равновесия



и упругости паров твердого хлорида натрия составляет  $-757,8 \text{ кДж/моль}$ .

Ниже приведены некоторые характеристики ионных кристаллов галидов натрия.

Галид	Сумма ионных радиусов, Å	$\Delta H_{\text{реш}}$ , кДж/моль	$T_{\text{пл}}$ , К	$T_{\text{кип}}$ , К	Твердость, Н/мм <sup>2</sup>
NaF	2,29	-909	1265	1968	—
NaCl	2,76	-766	1073	1714	122
NaBr	2,90	-737	1020	1666	90
NaI	3,16	-687	935	1573	82

Ионные соединения растворимы в полярных растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Энергия взаимодействия двух заряженных частиц  $Z^+$  и  $Z^-$  на расстоянии  $r$  в некоторой среде определяется выражением

$$U = -\frac{Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon r}.$$

Диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Кл/(Дж·м); для полярных растворителей диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  выше  $\epsilon_0$ . Относительная диэлектрическая проницаемость составляет  $82\epsilon_0$  для  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $33\epsilon_0$  — для  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $25\epsilon_0$  — для  $\text{NH}_3$ . Это значит, что проницаемость, например, аммиака в 25 раз выше, чем вакуума, и, следовательно, притяжение между ионами, находящимися в аммиаке, в 25 раз слабее, чем в отсутствие растворителя.

Растворимость  $L$  ионных соединений падает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя:

Растворитель	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\epsilon$	82	33	24	20
$L_{\text{KCl}}$ , г/100 г растворителя	34	0,53	0,02	~ 0,00

Для одного и того же растворителя растворимость ионного кристалла зависит от энергии его кристаллической решетки, радиуса ионов и их энергии сольватации (гидратации).

В полярных растворителях ионные соединения диссоциируют на ионы, так как они имеют значительно большую энергию связи с растворителем, чем недиссоциированные молекулы.

Как видно из выражения для энергии  $U$  взаимодействия заряженных частиц в полярном растворителе, чем больше  $\epsilon$  растворителя, тем менее отрицательна энергия связи между ионами, тем в большей степени протекает диссоциация электролита на ионы.

Существуют два подхода к рассмотрению химической связи:

1) можно исходить из нейтральных атомов и возникающую между ними связь рассматривать как ковалентную с учетом различия электроотрицатель-

ности атомов (связь чисто ковалентная, как в неполярной молекуле  $\text{Cl}_2$ ; связь полярная, как в молекуле  $\text{HCl}$ ; связь ионная, как в газообразной молекуле  $\text{NaCl}$ );

2) можно, напротив, исходить из отдельных ионов и связь рассматривать как ионную, но учитывать взаимную поляризацию ионов, за счет которой длина диполя  $l$  (расстояние между центром тяжести положительного и отрицательного зарядов) становится меньше межъядерного расстояния  $d$  (в гипотетической ионной молекуле  $l = d$ ).

Процесс поляризации является двусторонним, сочетающим поляризуемость ионов с их поляризующим действием.

Под поляризуемостью атомов, ионов и молекул понимают способность указанных частиц приобретать дипольный момент  $\vec{\mu}$  в электрическом поле напряженностью  $\vec{E}$ . В слабых полях

$$\mu = \alpha E,$$

где коэффициент  $\alpha$  имеет размерность объема и является количественной мерой поляризуемости ( $\alpha$  также называют просто поляризуемостью).

Так как внутренние электронные слои иона связаны с ядром прочнее, чем внешняя электронная оболочка, то упрощенно процесс поляризации можно представить так: под действием электрического поля (роль которого играют ионы) внешние электроны смещаются относительно ядра, т.е. поляризация элементарного иона рассматривается как деформация внешней электронной оболочки (рис. 60).

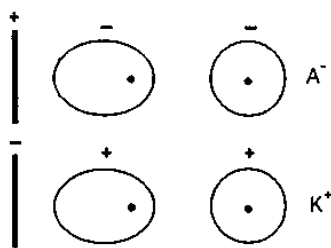


Рис. 60. Схема деформации внешних электронных оболочек ионов под действием электрического поля

В ионных молекулах каждый ион является источником электрического поля, и поэтому ионы деформируют и поляризуют друг друга.

В чисто ионной (гипотетической) молекуле, где ионы рассматриваются как несжимаемые шары, отсутствует деформация ионов и длина диполя  $l$  равна межъядерному расстоянию (рис. 61, а). В реальной молекуле при сближении ионов орбитальные электроны аниона притягиваются положительным полем катиона с одновременным отталкиванием ядер, при этом происходит поляризация аниона (рис. 61, б). Таким же образом анион поляризует катион, но эффект поляризации катиона менее выражен из-за меньших размеров последнего по сравнению с анионом (рис. 61, в). Таким образом, при заметной взаимной поляризации ионов ионная связь переходит в полярную ковалентную. При значительной деформируемости аниона возможен полный переход электронов от аниона к катиону и образование неполярной ковалентной связи (рис. 61, г).

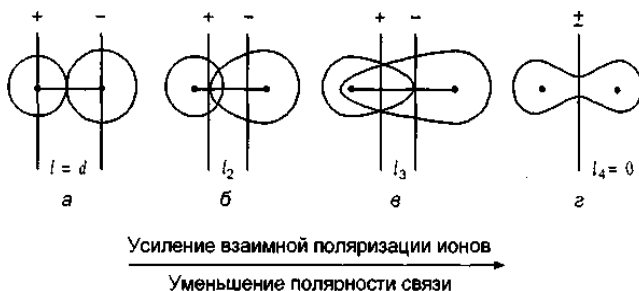


Рис. 61. Поляризация ионов в молекуле

Как видно из рисунка, в результате деформации ионов длина диполей  $l_2, l_3, l_4$  оказывается меньше межъядерного расстояния  $d$ , результирующий дипольный момент и полярность связи молекулы уменьшаются. Так, в молекуле KCl длина диполя равна  $1,67 \text{ \AA}$ , а межъядерное расстояние составляет  $2,67 \text{ \AA}$ .

По сравнению с другими катионами сильное поляризующее действие малого по размерам протона приводит к резкому уменьшению полярности связи в водородсодержащих соединениях (в молекуле HCl длина диполя  $l$  составляет всего  $0,22 \text{ \AA}$ , а  $d = 1,28 \text{ \AA}$ ).

Поляризуемость и поляризующее действие ионов зависят от типа их электронной оболочки, заряда и размеров.

В отношении поляризуемости элементарных ионов можно указать следующие закономерности.



1. При аналогичных ионных структурах и одинаковом заряде увеличение радиуса иона  $r_{\text{и}}$  ведет к возрастанию его поляризуемости  $\alpha$ :

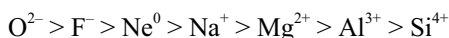
Ион	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	0,98	1,33	1,49	1,65	1,33	1,81	1,96	2,20
$\alpha, \text{\AA}$	0,187	0,888	1,490	2,570	0,960	3,570	4,990	7,570

(приведены ионные радиусы по Гольдшмидту, см. П.13).

2. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризуемость ионов с 18-электронной, а также с незаконченной внешней оболочкой больше, чем благородногазовых ионов ( $s^2p^6$ -тип):

Ион	Cu <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
$r_{\text{и}}, \text{\AA}$	0,98	0,98	1,49	1,49
$\alpha, \text{\AA}$	0,430	0,187	4,210	1,490

3. При подобной электронной структуре поляризуемость иона уменьшается по мере повышения положительного заряда. Так, в ряду изоэлектронных ионов (8-электронных) второго и третьего периодов поляризуемость



Из указанных закономерностей следует, что наиболее легко деформируемыми являются объемистые анионы ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), малозарядные катионы с 18-электронной или незаконченной внешней оболочкой ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ). Труднодеформируемыми являются небольшие многозарядные катионы с электронной структурой благородного газа ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и др.).

В отношении поляризующего действия ионов намечаются следующие закономерности.

1. Поляризующее действие иона (при прочих равных условиях) возрастает с увеличением его заряда и уменьшением радиуса.

2. По увеличению поляризующего действия на соседние частицы ионы в соответствии со структурой своего внешнего электронного уровня располагаются в такой последовательности: 8-электронные ионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ); переходные от 8-электронного слоя к 18-электронному, т.е.  $d$ -катионы ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ); 18-электронные катионы ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ); ионы гелиевого типа ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ) и (18+2)-электронные катионы ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ).

3. Поляризующее действие сложных ионов ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) мало, а деформируемость их значительна.

Степень деформационных явлений между ионами определяет характер химической связи в соединении, а это, в свою очередь, определяет многие свойства веществ: степень электролитической диссоциации, растворимость в различных растворителях, склонность к гидролизу, окислительно-восстановительные свойства, термическую устойчивость, окраску и др. Рассмотрим некоторые примеры, демонстрирующие применение поляризационной модели для объяснения свойств неорганических соединений.

1. Катионы непереходных элементов  $s^2p^6$ -типа ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) слабо подвергаются гидролизу и являются более основными, чем переходные элементы (18-электронные, переходные от 8-электронных к 18-электронным:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), так как первые обладают более низким поляризующим действием на молекулы воды.

2. Усиление взаимной поляризации ионов способствует переходу кристаллических структур по ряду: решетка  $\text{CsCl}$ , решетка  $\text{NaCl}$ , решетка  $\text{ZnS}$ , молекулярная решетка. Так, возрастание деформируемости в ряду  $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$  приводит к изменению типа структуры галидов серебра:

Галид	$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$
Тип структуры	$\text{NaCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{ZnS}$

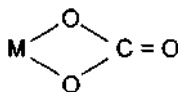
3. Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллической решетки (решетка как бы более «нагрета»). При одинаковом заряде и близких радиусах катионов  $r_{\text{к}}$  температура плавления соединений 18-электронных и катионов с незаконченной внешней оболочкой ниже, чем аналогичных соединений 8-электронных катионов:

Соединение	$\text{NaCl}$	$\text{AgCl}$	$\text{RbF}$	$\text{TlF}$
$r_{\text{к}}, \text{\AA}$	0,98	1,13	1,49	1,49
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	800	455	780	327

В ряду однотипных ионов, например  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  (одинаковы электронная структура, заряд), с увеличением радиуса иона уменьшается поляризующее действие катиона на анион, что приводит к повышению температуры диссоциации, например карбонатов, по схеме



В карбонате



два атома кислорода поляризованы не только атомом углерода, но и атомом металла (контраполяризация). С ростом температуры различие в поляризации связей М–О и С–О уменьшается и соль диссоциирует, а поскольку контраполяризация в ряду  $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$  ослабевает из-за увеличения радиуса иона, то и температура диссоциации карбонатов (температура, при которой давление  $\text{CO}_2$  над твердым карбонатом достигает 1 атм) повышается:

Карбонат	$\text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$
$r_{\text{к}}, \text{\AA}$	0,78	1,06	1,27	1,43
$t_{\text{дис}}, ^\circ\text{C}$	650	897	1200	1350

4. Поляризационные явления уменьшают ионность связи в соединении, что способствует уменьшению его растворимости в полярном растворителе (так, растворимость в воде  $\text{AgCl}$  ниже, чем растворимость  $\text{NaCl}$ ), уменьшению степени диссоциации ( $\text{HgCl}_2$  намного труднее распадается на ионы в водном растворе, чем  $\text{CaCl}_2$ ).

5. За счет сильного поляризующего действия протона кислородсодержащие кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ) менее устойчивы, чем их соли ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ).

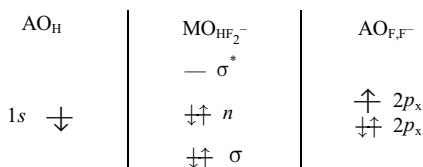
В связи с указанным свойством протона для недиссоциированных молекул кислородсодержащих кислот должны быть характерны окислительные свойства (контраполяризация ионами  $\text{H}^+$  атомов кислорода аниона кислоты ведет к разрушению аниона с изменением степени окисления элемента). Такие окислительные свойства проявляет концентрированная серная кислота, кислый раствор перманганата калия, в котором образуется  $\text{HMnO}_4$ .

6. Деформация электронных оболочек ионов сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение того или иного излучения связано с возбуждением внешних электронов. Если ион легко поляризуется, то возбуждение наблюдается при небольших энергетических затратах, которым отвечает как раз видимая часть спектра, и вещество оказывается окрашенным. Чем больше собственная поляризация и поляризующее действие ионов, тем интенсивнее окраска соединения. Так, углубляется окраска в ряду  $\text{CuF}_2 - \text{CuCl}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{CuI}_2$  (последнее соединение нестабильно из-за внутримо-

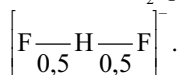


нута ковалентное донорно-акцепторное взаимодействие протона молекулы HF с донором электронов – атомом фтора второй молекулы HF. Ковалентный вклад особенно значителен в случае «коротких» водородных связей.

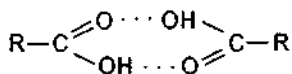
Систему с водородной связью можно рассматривать как электроноизбыточное соединение, химические связи в котором описываются в рамках метода МО:



Заполненные  $2s$ - и  $2p_{yz}$ -орбитали двух атомов фтора можно считать оставшимися атомными. Из трех АО ( $s$ -орбитали водорода и двух  $p_x$ -орбиталей атома и иона фтора) строятся три трехцентровых МО с четырьмя электронами на них. Порядок связи в ионе  $HF_2^-$  равен 0,5:



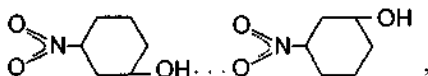
Наличие водородной связи сказывается на свойствах веществ. Так, карбоксильные группы органических молекул при образовании водородных связей могут выступать и как доноры, и как акцепторы протона, поэтому даже в газообразном состоянии существуют димеры органических кислот



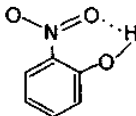
В твердых веществах часто встречаются цепи молекул с водородными связями.

Образование межмолекулярной водородной связи ведет к повышению температур плавления и кипения в ряду однотипных соединений. Так, температура кипения воды ( $100^\circ C$ ) выше, чем температуры кипения сероводорода ( $-50^\circ C$ ), селенистого водорода ( $-41^\circ C$ ) и теллуристого водорода ( $-5^\circ$ ), поскольку водородные связи в жидкой воде наиболее прочные (в ряду  $O - S - Se - Te$  падает электроотрицательность атомов).

Температура плавления мета-нитрофенола ( $97^{\circ}\text{C}$ ), образующего межмолекулярную водородную связь

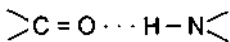


выше, чем у орто-нитрофенола ( $45^{\circ}$ ), образующего внутримолекулярную водородную связь



Образование водородных связей обуславливает уменьшение объема при растворении спирта в воде.

Конфигурации полипептидных цепей в структуре белка удерживаются благодаря водородным связям



### 9.5.9. Металлическая связь

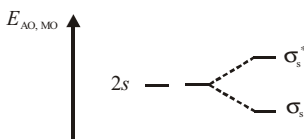
Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются металлическими. В твердом металле маловероятно образование ионных связей, так как все атомы однотипны. Поскольку силы взаимодействия между атомами металлов велики, их нельзя отнести и к силам Ван-дер-Ваальса. Приходится предположить наличие ковалентных связей в металле. Но большое число соседей у каждого атома металла (к.ч. 8, 12, 14) должно вызывать затруднения в образовании обычных ковалентных связей с обобществленной парой электронов. Из этих рассуждений следует, что необходимо было создание теории металлической связи.

По первой теории металлической связи (теория «электронного газа») считалось, что кристаллическая решетка состоит из ионов металла и валентных электронов, распространенных по всей решетке и удерживающих вместе положительно заряженные ионы. Теория «электронного газа» качественно объясняла проводимость металла, но не могла объяснить такое свойство,

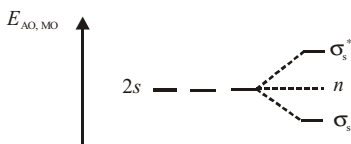
как удельная теплоемкость. Эта трудность была преодолена привлечением волновой механики для объяснения металлического состояния. Блоком была сформулирована теория металлической связи, которая основана на теории расщепления энергетических уровней (теории МО).

Проведем построение энергетических зон, состоящих из молекулярных уровней, при последовательном присоединении атомов лития друг к другу.

При взаимодействии двух атомов с образованием молекулы  $\text{Li}_2$  происходит перекрывание  $2s$ -АО с образованием связывающей и разрыхляющей МО:

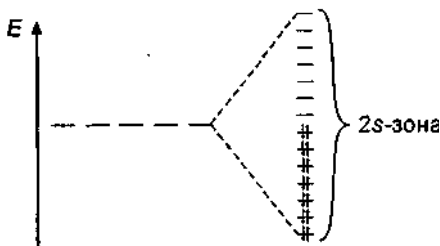


При взаимодействии трех атомов с образованием линейной группировки  $\text{Li}_3$  АО перекрываются с образованием связывающей, несвязывающей и разрыхляющей МО:



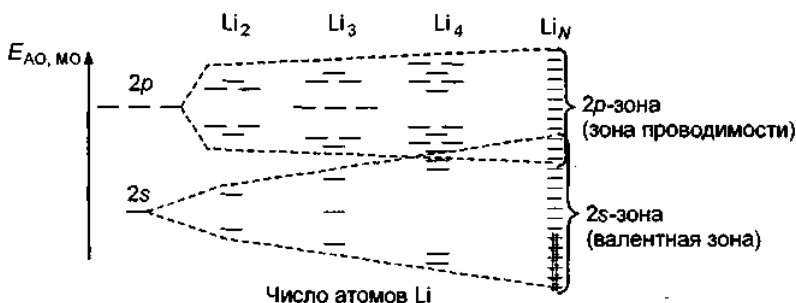
При взаимодействии четырех атомов в линейной группировке  $\text{Li}_4$  образуются две связывающие и две разрыхляющие МО и т.д.

По мере того, как число атомов в линейной цепочке возрастает, уровни МО сближаются до тех пор, пока не превратятся в непрерывную зону уровней. Если атом имеет один валентный электрон (как Li), то электронами заполнена только половина МО в  $2s$ -зоне (это связывающие МО):

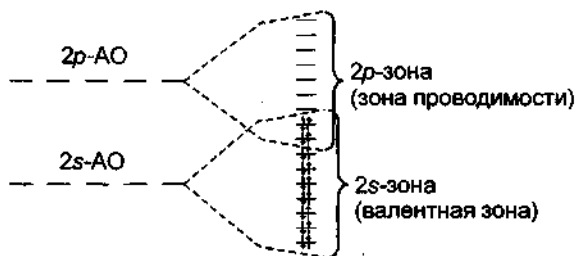


Зона, которую занимают электроны, осуществляющие химическую связь, называется валентной. Свободная зона, располагающаяся выше валентной, называется зоной проводимости.

Атом Li имеет один валентный электрон и четыре валентные АО. Связи и свойства металлического лития можно объяснить, рассматривая МО, составленные из  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей атомов:



У атома бериллия два валентных электрона, и поэтому все МО  $2s$ -зоны заполнены



Разность энергий МО мала, поэтому электроны легко могут переходить с одной МО на другую и, следовательно, двигаться в объеме металла, обуславливая его электропроводность.

В результате смешения  $2s$ - и  $2p$ -зон некоторые  $2p$ -МО оказываются заполненными электронами так, что ни  $2s$ -, ни  $2p$ -зона не заполнены полностью, это приводит к металлическим свойствам у бериллия.

Для металлического состояния каждая МО охватывает всю цепь атомов (многоцентровая МО), а в трех измерениях – весь кристалл, валентная зона



и зона проводимости перекрываются, между ними отсутствует щель (запрещенная зона).

Свойства кристалла зависят от разности энергии между зонами и от способа расположения электронов в различных зонах. Разделение зон зависит от разницы между энергетическими уровнями изолированных атомов металла и от расстояния между соседними частицами в кристалле.

Если начальные атомные энергетические уровни близки или частицы мало удалены друг от друга (как у Li), то энергетические зоны перекрываются, а если энергетические уровни изолированных атомов удалены значительно или если расстояние между частицами в кристалле велико (как в алмазе), то энергетические зоны разделены (рис. 62).

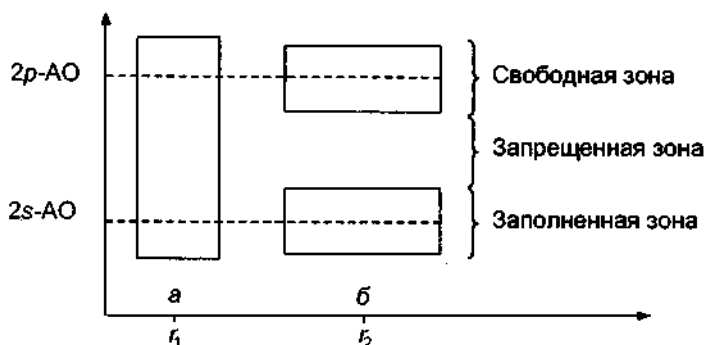


Рис. 62. Относительное расположение энергетических зон как функция расстояния между атомами ( $r_2 > r_1$ ): а – проводники, б – полупроводники и изоляторы

У проводников (металлов) валентная зона заполнена наполовину или полностью и зона проводимости перекрывается с валентной зоной. У полупроводников (Si, Ge) валентная зона заполнена, незаполненная зона проводимости близка к ней (запрещенная зона – промежуток между валентной зоной и зоной проводимости – составляет 0,7–1,1 эВ). У изоляторов (алмаз) валентная зона заполнена, а зона проводимости удалена от нее на 5,5 эВ.

Вероятно, необходимо говорить не об отдельном типе металлической связи, а о характерном металлическом типе зонной структуры, в которой отсутствует щель между занятыми и свободными молекулярными уровнями. Металлическую связь можно считать частным случаем ковалентной связи.

### **9.5.10. Химическая связь в газообразных, жидких и твердых веществах**

Для объяснения взаимодействия между частицами (молекулами, атомами, ионами) в газообразных, жидких и твердых веществах достаточно знания следующих типов взаимодействий: ковалентные и ионные взаимодействия (200–400 кДж/моль); водородная связь (~20 кДж/моль); металлическая связь (по прочности занимает промежуточное положение между ранее указанными взаимодействиями); вандерваальсовы взаимодействия (~2 кДж/моль).

В газообразном веществе силы, обуславливающие тепловые движения молекул, больше сил притяжения между ними. В твердом состоянии силы притяжения между частицами больше сил, определяющих тепловые движения. В жидкостях силы притяжения соизмеримы с силами, обуславливающими тепловые колебания молекул.

Доказательствами существования сил притяжения между молекулами вещества служат:

1) неидеальность реальных газов; если уравнение состояния идеальных газов имеет вид

$$PV = RT,$$

то уравнением состояния реальных газов является уравнение, выведенное Ван-дер-Ваальсом:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT,$$

где  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – давление, молярный объем и температура;  $R$  – газовая постоянная;  $a$ ,  $b$  – константы для данного газа, учитывающие силы притяжения между молекулами и их собственный объем соответственно;

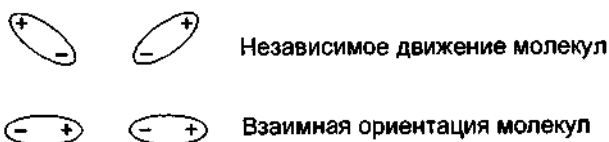
2) существование эффекта Джоуля–Томсона, указывающего на охлаждение газа при резком его расширении, что связано с преодолением сил притяжения между молекулами;

3) тот факт, что благородные газы конденсируются в жидкую и твердую фазы с выделением теплоты, также указывает на действие сил притяжения между их молекулами.

Силы притяжения между молекулами, называемые вандерваальсовыми силами, обладают двумя свойствами: 1) они слабы по сравнению с обычны-

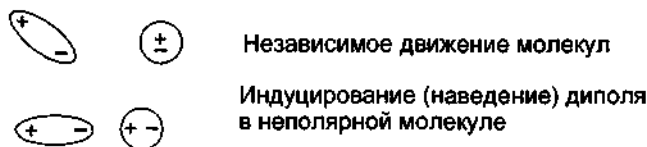
ми валентными силами, действующими между атомами. Так, энергия диссоциации молекулы хлора, равная энергии ковалентной связи  $\text{Cl}-\text{Cl}$ , составляет 243,4 кДж/моль, тогда как энергия сублимации кристаллического хлора, равная энергии межмолекулярных взаимодействий, равна только 25,8 кДж/моль; 2) межмолекулярные силы ненасыщаемы и чаще всего аддитивны.

Источниками межмолекулярных взаимодействий являются ориентационные, индукционные и дисперсионные эффекты. Ориентационные эффекты тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул:



Ориентационные взаимодействия значительны в случае полярных молекул ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

В поле соседних частиц (ионов, полярных молекул) неполярные молекулы поляризуются, в них возникает индуцированный дипольный момент:

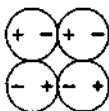


Индукционный эффект тем значительнее, чем легче деформируется молекула.

Две полярные молекулы, кроме ориентации, также индуцируют друг в друге диполи, при этом увеличиваются длина диполя и дипольный момент молекул.

Дисперсионное взаимодействие между неполярными молекулами обусловлено взаимодействием мгновенных диполей. Частицы обладают энергией даже при абсолютном нуле, поэтому орбитальные электроны находятся в состоянии движения относительно ядра, так что в любом атоме центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают и возникает мгно-

венный диполь. Этот мгновенный диполь (несимметричное распределение электронов вокруг ядра в данный момент времени) индуцирует мгновенный диполь в соседнем атоме, временный и индуцированный диполи взаимодействуют друг с другом. Мгновенные диполи, согласованно возникающие в большой группе атомов, неполярных молекул



обеспечивают слабые силы взаимодействия, приводящие к образованию жидкого и твердого состояний для веществ, состоящих из неполярных молекул ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$ ,  $Xe$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и др.) Дисперсионное (лондоновское) взаимодействие увеличивается с ростом поляризуемости молекул  $\alpha$ .

Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из энергии ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий:

$$U_{\text{сум}} = - \frac{U_{\text{ориент}} + U_{\text{индук}} + U_{\text{дисп}}}{r^6}$$

и обратно пропорциональна межмолекулярному расстоянию  $r$  в шестой степени.

Ниже приводится вклад каждого из перечисленных типов взаимодействий в полную межмолекулярную энергию жидкого состояния (в кДж/моль).

Молекула	$\mu$ , Д	$\alpha \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	$U_{\text{ориент}}$	$U_{\text{инд}}$	$U_{\text{дисп}}$	$U_{\text{сум}}$	$T_{\text{кип}}$ , К
Ar	0,0	1,63	0	0	8,45	8,45	88
CO	0,12	1,99	0	0	8,74	8,74	81
HCl	1,03	2,63	3,30	1,00	16,80	21,10	188
NH <sub>3</sub>	1,50	2,21	13,30	1,55	14,71	29,56	239,6
H <sub>2</sub> O	1,84	1,48	36,30	1,92	8,99	47,21	373,1

Из приведенных данных видно, что кроме случаев высокополярных молекул дисперсионный эффект значителен в случае неполярных молекул. Межмолекулярное притяжение существенно зависит от поляризуемости молекул. Так, в ряду благородных газов с ростом их атомной массы увеличивается поляризуемость атома, а следовательно, возрастают и межмолекулярные силы взаимодействия (молекулы благородных газов одноатомны), что приводит к росту температур кипения:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-269	-246	-185	-152	-108	-65

Для высокополярных молекул вклад ориентационного эффекта является основным; индукционный эффект обычно несуществен, он значителен лишь в случае сосуществования полярных молекул с сильно поляризуемыми неполярными молекулами.

Рассмотрим те силы, которые обуславливают возможность существования вещества в твердом состоянии.

Исходя из вида элементов кристаллической решетки и действующих между ними сил, кристаллы делятся на ионные, ковалентные, металлические и молекулярные.

Ионные кристаллы представляют плотнейшую упаковку положительных и отрицательных ионов, чередующихся в решетке так, чтобы создать максимальное электростатическое притяжение соседних ионов. В ионных решетках кристаллизуются галогениды щелочных металлов, оксиды и сульфиды щелочноземельных металлов. Приведем примеры некоторых ионных структур. Так, структура NaCl представляет собой вложенные друг в друга кубические гранецентрированные решетки ионов; структура CsCl – вложенные друг в друга две простые кубические решетки катионов и анионов. В структуре флюорита (у фтора к.ч. = 4, а у кальция к.ч. = 8) анионы занимают тетраэдрические положения в гранецентрированной решетке катиона. В структуре флюорита кристаллизуются, например,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{ThO}_2$ . В решетке рутила (у титана к.ч. = 6, а у кислорода – 3) кристаллизуются  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ .

Структурными единицами ковалентных кристаллов (B, C, Si, Bi, Sb, Ge, Te, Po,  $\text{SiO}_2$ , SiC, BN и др.) являются атомы, связанные прочными ковалентными связями. Так, в структуре алмаза каждый атом углерода тетраэдрически окружен четырьмя соседними атомами углерода, а каждый из этих четырех атомов, в свою очередь, лежит в центре другого тетраэдра, образованного следующими четырьмя атомами углерода и т.д., т.е. в алмазе нет отдельных молекул. В графите атомы углерода расположены в углах плоских шестиугольников, образующих слои. В слоях атомы углерода связаны прочными ковалентными связями, а слои между собой – слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Ковалентные кристаллы скреплены так же, как связаны атомы в ковалентных молекулах, за исключением того, что они образуют бесконечную пространственную сетку.

Простые вещества и химические соединения могут также затвердевать с образованием молекулярных кристаллов ( $P_4$ ,  $S_8$ ,  $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $H_2O$ ,  $C_6H_6$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $SCl_2$ ,  $PCl_3$  и др.). Вещества с молекулярными кристаллами имеют низкие температуры плавления, кипения и энтальпии испарения (табл. 19).

Таблица 19

Вещество	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	$\Delta H_{испар}$ , кДж/моль при $T_{кип}$
Ne	24	27	1,80
$N_2$	63	77	5,55
$CH_4$	89	112	9,20
$Cl_2$	172	239	19,80
$H_2O$	273	373	47,23
$C_6H_6$	278	353	34,69

Близость температур плавления и кипения веществ, построенных из неполярных молекул ( $Ne$ ,  $N_2$ ), свидетельствует о значительном вкладе дисперсионных взаимодействий в притяжение между молекулами.

Таблица 20

Тип кристаллической структуры	Кристаллы			
	Молекулярные	Ковалентные	Металлические	Ионные
Структурная единица кристалла	Молекула	Атом	Атом	Ион
Основной тип связи между структурными единицами	Слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи	Сильные ковалентные связи	Делокализация электронов по всему кристаллу	Сильные электростатические взаимодействия между ионами
Физические свойства веществ	Низкие температуры плавления и кипения; мягкие	Высокие температуры плавления и кипения; твердые	Большой диапазон твердости, проводимости, температур плавления и кипения	Высокие температуры плавления и кипения; диэлектрики; твердые
Типичные представители	Неметаллы правой части системы	Неметаллы из центра системы	Металлы из левой части системы	Соединения металлов с неметаллами
Примеры веществ	$O_2$ , $H_2O$ , $Br_2$ , $H_2S$ , $S_8$ , $P_4$ , $HCl$ , $SCl_2$ , $PCl_5$ , $CO_2$ , $I_2$ , $Cl_2$	Алмаз, $Si$ , $SiO_2$ , графит, $SiS_2$ , $BN$ , $Po$ , $Sb$ , $As$ , $Ge$ , $B$	$Na$ , $Zn$ , $Au$ , латунь, бронза	$LiH$ , $KI$ , $Na_2CO_3$

В молекулярных кристаллических решетках в узлах решетки находятся молекулы, между которыми действуют слабые межмолекулярные силы и водородная связь. Форма молекул очень существенно влияет на их упаковку в молекулярные кристаллы.

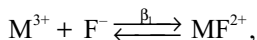
В табл. 20 приводятся некоторые характеристики кристаллов разного типа и свойства твердых веществ, образованных указанными кристаллическими структурами.

### 9.5.11. Химическая связь в комплексных соединениях. Элементы теории кристаллического поля

Химическую связь в комплексных соединениях можно рассматривать с электростатической точки зрения, при помощи теории кристаллического поля, теории поля лигандов, а также используя модели донорно-акцепторных  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в теории валентных связей или в теории молекулярных орбиталей (МО).

Применение электростатического подхода ограничено комплексами, центральный ион которых имеет внешнюю электронную оболочку типа  $s^2p^6$ , т.е. обладает сферическим распределением заряда ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  и др.). Устойчивость комплексов восьмизлектронных катионов зависит от электростатических характеристик комплексообразователя и лиганда. Чем больше заряд катиона и чем меньше его радиус, тем комплекс устойчивее. Наиболее устойчивые электростатические комплексы образуют те лиганды, на донорных атомах которых имеется наибольший отрицательный эффективный заряд при минимальном радиусе. Поэтому подходящими лигандами для  $s^2p^6$ -катионов являются фторид-ион и кислородсодержащие лиганды ( $\text{K}_2\text{TaF}_7$ ,  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ ,  $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $\text{K}_3[\text{ScF}_6]$ ,  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ).

На примере равновесия образования фторидных комплексов трехзарядных катионов



где

$$\beta_1 = \frac{[\text{MF}^{2+}]}{[\text{M}^{3+}][\text{F}^-]} = \frac{1}{K_{\text{H}}}$$

( $K_n$  и  $\beta_1$  – константы нестойкости и устойчивости соответственно), видно, что более прочные комплексы катионов  $s^2p^6$ -типа образуются тогда, когда комплексообразователь имеет небольшой радиус:

Ион	$Al^{3+}$	$Sc^{3+}$	$La^{3+}$
$r_n, \text{\AA}$	0,57	0,83	1,22
$K_n$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$\beta_1$	$1,35 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^6$	$5,88 \cdot 10^2$

При электростатическом взаимодействии центрального иона с лигандами направление силовых линий зависит от их расположения. Количество лигандов, которые могут расположиться вплотную к центральному иону, зависит от соотношения между его радиусом  $r_n$  и радиусом лигандов  $r_L$ .

Поляризующее действие центрального иона на лиганды приводит к смещению электронной плотности к комплексообразователю с уменьшением его положительного заряда, т.е. к возникновению частично ковалентной связи.

Применение чисто электростатического подхода к рассмотрению химической связи делает невозможным описание электронной структуры комплексной частицы, а поэтому ее магнитных, спектральных, кинетических и других свойств. Этот подход трудно распространить на ковалентные комплексы и невозможно – на  $\pi$ -комплексы.

Теория кристаллического поля – это электростатическая теория, в которой ионные или полярные лиганды, ориентированные к комплексообразователю в результате ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия, рассматриваются как бесструктурные отрицательные заряды, образующие так называемое кристаллическое поле. В этом поле  $d$ - или  $f$ -орбитали металла оказываются неравноценными (снимается их вырождение). Характер расщепления вырожденного подуровня зависит от симметрии поля.

В октаэдрическом поле лигандов (ядро иона металла служит началом системы координат, лиганды расположены вдоль осей координат, являющихся осями симметрии четвертого порядка) происходит расщепление пятикратновырожденного  $d$ -подуровня комплексообразователя на две группы энергетических уровней: группу орбиталей ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ), обозначаемую  $e_g$ , с более высокой энергией, и группу орбиталей ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ), обозначаемую  $t_{2g}$ , с более низкой энергией (рис. 63).

Расщепление  $d$ -подуровня комплексообразователя кристаллическим электростатическим полем лигандов связано с тем, что орбитали комплек-



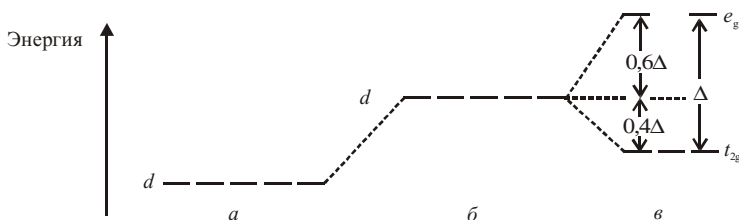


Рис. 63. Схематическая диаграмма уровней энергии: а —  $d$ -подуровня свободного иона металла; б —  $d$ -подуровня гипотетического комплекса, в котором нет расщепления в кристаллическом поле; в — подуровней октаэдрического комплекса

сообразователя  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  направлены вдоль осей координат, на которых расположены лиганды (рис. 64), электроны этих орбиталей сильнее отталкиваются от лигандов и имеют более высокую энергию, чем на орбиталях  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , или  $d_{xz}$ , которые направлены в пространстве между осями декартовых координат.

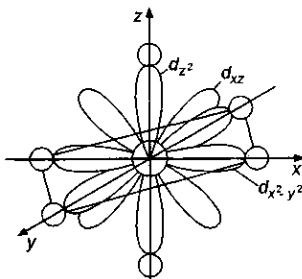
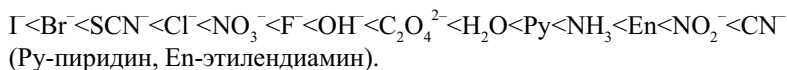


Рис. 64. Октаэдрическое расположение лигандов вокруг иона металла

Величина расщепления  $d$ -подуровня измеряется разностью энергии  $\Delta$  между орбиталями  $e_g$  и  $t_{2g}$  (рис. 63) и определяется спектроскопическими методами. Обычно значения  $\Delta$  заключены в интервале  $10000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$ . По возрастанию величины  $\Delta$ , что соответствует возрастанию силы кристаллического поля, лиганды располагаются в спектрохимический ряд



Указанный спектроскопический ряд лигандов почти не зависит от природы иона металла и геометрии комплекса.

Квантово-механическая теория требует, чтобы средняя энергия возмущенного  $d$ -подуровня оставалась неизменной. Поэтому, если энергия пяти вырожденных  $d$ -орбиталей равна  $5E(d)$ , то при расщеплении в октаэдрическом поле

$$5E(d) = 2E(e_g) + 3E(t_{2g}),$$

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}).$$

После умножения последнего уравнения на три и сложения его с первым уравнением получим

$$E(e_g) - E(d) = \frac{3}{5}\Delta = 0,6\Delta,$$

тогда

$$E(d) - E(t_{2g}) = 0,4\Delta.$$

Шкала энергии выбирается так, что за начало отсчета берется  $E(d)$  – положение центра тяжести всех пяти  $d$ -орбиталей, которое остается неизменным под действием поля лигандов. При октаэдрической симметрии комплекса орбитали  $t_{2g}$  опущены по сравнению с  $d$ -подуровнем на  $0,4\Delta$ , т.е. помещение  $d$ -электрона на  $t_{2g}$ -подуровень делает комплекс стабильнее на  $0,4\Delta$ , чем следует из простой электростатической модели. Эта дополнительная энергия называется энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).

Величину ЭСКП можно вычислить, прибавляя  $0,4\Delta$  на каждый электрон, занимающий  $t_{2g}$ -орбиталь, и вычитая  $0,6\Delta$  на каждый электрон, занимающий  $e_g$ -орбиталь.

Величина расщепления  $\Delta$  кристаллическим полем определяет, спариваются ли  $d$ -электроны в комплексе или заполняют  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбитали в соответствии с правилом Хунда. Так, нейтральные молекулы  $\text{NH}_3$  (лиганд сильного поля) вызывают большее расщепление кристаллическим полем (рис. 65), чем молекулы воды или отрицательно заряженные галогенид-ионы (лиганды слабого поля).

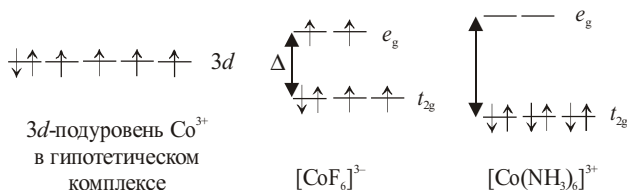


Рис. 65. Относительные величины расщепления кристаллическим полем лигандов  $d$ -орбиталей  $\text{Co}^{3+}$

Как видно из рис. 65, слабое расщепление в кристаллическом поле шести фторид-ионов ведет к образованию высокоспинового комплекса (суммарный спин комплекса, как и у иона  $\text{Co}^{3+}$ ,  $S = 4 \cdot 1/2 = 2$ ), ЭСКП =  $4 \cdot 0,4\Delta - 2 \cdot 0,6\Delta = 1,6\Delta - 1,2\Delta = 0,4\Delta$ . Комплексный ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  является низкоспиновым ( $S = 0$ ) с величиной ЭСКП =  $6 \cdot 0,4\Delta = 2,4\Delta$ . Большая величина ЭСКП у комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  по сравнению с комплексом  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  обуславливает более высокую стабильность аммиакатного комплекса кобальта(III) по сравнению со фторидным.

Расщепление кристаллическим полем лигандов  $d$ -подуровня для плоской квадратной, квадратной пирамидальной и тетраэдрической структур отличается от расщепления в случае октаэдрической конфигурации комплекса.

Самым большим практическим достижением теории кристаллического поля является объяснение цветности комплексов переходных металлов. Переход электрона с более низкого  $t_{2g}$  на более высокий  $e_g$  энергетический уровень может осуществляться за счет поглощения видимого света, что служит причиной определенной окраски комплекса (рис. 66).

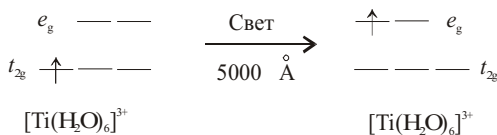
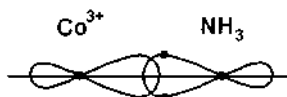


Рис. 66. Переход  $d$ -электронов ( $d-d$ -переход), обуславливающий фиолетовую окраску  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Теория кристаллического поля важна для объяснения структуры, устойчивости и реакционной способности комплексов.

Полезно показать, как теории валентных связей и молекулярных орбиталей описывают образование рассмотренных комплексных ионов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Теория валентных связей описывает образование комплексных соединений при помощи двухцентровых, двухэлектронных связей. Образование донорно-акцепторных  $\sigma$ -связей происходит за счет перекрывания вакантных гибридных орбиталей иона металла с электронными орбиталями донорного атома лиганда:



При октаэдрической координации лигандов в гибридизации участвуют  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -,  $d_{x^2-y^2}$  - и  $d_{z^2}$  - атомные орбитали комплексообразователя. Донорно-акцепторные связи  $\pi$ -типа (дативные) образуются только наряду с  $\sigma$ -связями. В дативной  $\pi$ -связи донором служит комплексообразователь М, представляющий в общем пользование спаренные  $d$ -электроны, акцепторами являются лиганды, имеющие энергетически выгодные атомные или молекулярные орбитали. Взаимодействие  $d_\pi-p_\pi$  (рис. 67) происходит, если лиганд координируется через донорные атомы элементов второго периода (С, N, O), а взаимодействие  $d_\pi-d_\pi$  (рис. 68) – через атомы третьего и последующих периодов, имеющих вакантные  $d$ -орбитали (Р, S и др.).

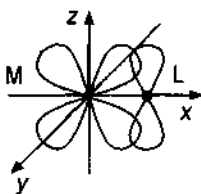


Рис. 67. Образование  $\pi$ -связи М – L при перекрывании  $d_{xz}$ - и  $p_z$ -орбиталей ( $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействие)

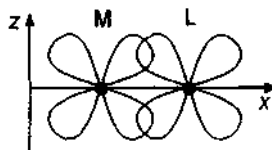
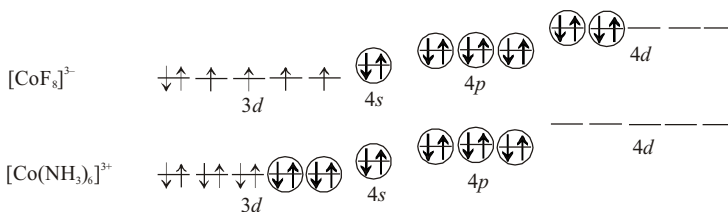


Рис. 68. Схема взаимодействия М – L-типа  $d_\pi-d_\pi$

Образование комплексных ионов  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  с точки зрения теории валентных связей схематично представлено ниже.

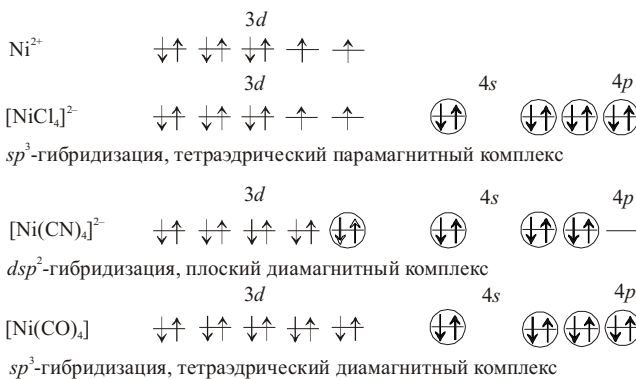


(кружками указаны донорные электроны лигандов  $\text{F}^-$  и  $\text{NH}_3$ , занявшие гибридные орбитали комплекссообразователя и образующие  $\sigma$ -связи металл–лиганд).

Комплексный ион  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  является внешнеорбитальным (в его образовании участвуют внешние  $d$ -орбитали) и высокоспиновым, а ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – внутриорбитальным и низкоспиновым.

При помощи теории валентных связей объяснены строение, магнитные свойства большого числа комплексных соединений.

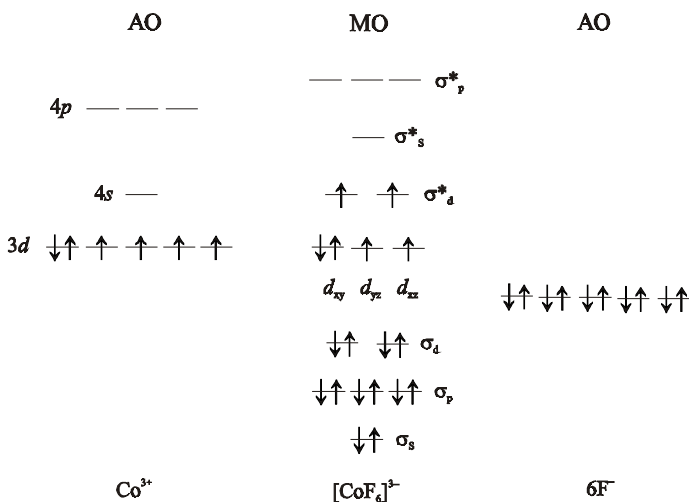
Вид гибридизации атомных орбиталей комплекссообразователя и структура комплексного иона зависят как от электронной структуры ядра координации, так и от природы лиганда:



Схемы молекулярных орбиталей для комплексов металлов более сложны, чем для двухатомных молекул.

Рассмотрим МО в октаэдрическом комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , учитывая шесть  $p$ -орбиталей лигандов  $\text{F}^-$  и орбитали  $3d$ ,  $4s$  и  $4p$  иона  $\text{Co}^{3+}$  (их всего девять). Из 15 атомных орбиталей лигандов и комплекссообразователя должно возникнуть 15 молекулярных орбиталей. Энергия орбиталей лигандов ниже энергии орбиталей комплекссообразователя, поэтому связывающие МО по

энергии ближе к энергии АО лигандов. Шесть  $sp^3d^2$ -гибридных орбиталей  $Co^{3+}$ , полученные гибридизацией  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -,  $d_{x^2-y^2}$  - и  $d_{z^2}$ -АО, перекрываются с шестью АО лигандов, при этом образуется шесть связывающих и шесть разрыхляющих МО. При использовании только  $p$ -орбиталей лигандов орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  металла не имеют соответствующих по симметрии орбиталей лиганда и поэтому дают три несвязывающих МО, близких по энергии к исходным АО. Схема МО иона  $[CoF_6]^{3-}$  имеет вид



вания  $d$ -электронов металла от лигандов, то образование молекулярных орбиталей различной энергии в комплексе рассматривается как результат образования ковалентной связи при перекрывании АО иона металла и лигандов.

## 9.6. Семинар 8. Доквантово-механические модели строения атома.

### Модель атома водорода по Бору

1. Развитие учения о строении атома. Атомистика древних, атомистическая теория Дальтона, современная атомистика о внутренней структуре атома. Модели атома Томсона, Резерфорда.

2. Модель атома водорода по Бору, постулаты Бора. Спектр атома водорода.

3. Экспериментальные доказательства дискретности уровней энергии в атоме (атомные спектры поглощения и испускания; рентгеновские спектры; явление фотоэффекта; опыты Франка и Герца по электронному облучению веществ).

4. Двойственная природа света и электрона. Волны де-Бройля.

### Вопросы и задания

1. Вычислить радиусы первых двух боровских орбит атома водорода и скорость движения электрона на них.

2. Вычислить энергию электрона атома водорода, находящегося на первой боровской орбите в основном состоянии атома. Чему равна энергия ионизации атома водорода?

3. Указать, что происходит – испускание или поглощение энергии – при следующих переходах электрона в атоме водорода:

а) переход из состояния  $n = 2$  в состояние  $n = 1$ ; б) переход из состояния  $n = 2$  в состояние  $n = 4$  ( $n$  – значение главного квантового числа).

4. Какие экспериментальные данные свидетельствуют о наличии волновых свойств у микрочастиц?

5. Вычислить энергию фотона, если ему соответствует длина волны  $6000 \text{ \AA}$ .

6. Вычислить длины волн электрона, имеющего скорость  $5,97 \cdot 10^6 \text{ м/с}$  ( $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ ), и мяча массой  $80 \text{ г}$ , имеющего скорость  $70 \text{ м/с}$ . Объяснить полученные результаты.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. *Карпетянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 5–26.
2. *Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 102–111.
3. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 15–36.
4. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 63–84.
5. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 87–122.
6. *Анорганикум.* Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. С. 23–51.

7. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 328–357.
8. Грей Г. Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. С. 9–19.
9. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 20–24.
10. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 23–27.
11. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Т. 1. С. 246–253.

### 9.7. Семинар 9. Основы квантовой механики

1. Квантовая механика как наука о движении и взаимодействии микро-частиц. Два принципа квантовой механики: волноподобное поведение микрочастицы и вероятностный характер наших наблюдений. Принцип неопределенности Гейзенберга.

2. Волновые свойства электрона. Основное уравнение квантовой механики – волновое уравнение Шредингера. Понятие о волновой функции, квадрате волновой функции как функции плотности вероятности нахождения электрона в определенной точке пространства.

3. Радиальная и угловая составляющие волновой функции. Способы представления распределения электронной плотности в атоме водорода (функции  $\Psi_{1s}^2(r)$ ,  $4\pi r^2 \Psi_{1s}^2(r) dr$ , граничные поверхности, электронное облако).

### Вопросы и задания

1. Можно ли с помощью пучка зеленого света, длина волны которого составляет  $5000 \text{ \AA}$ , пронаблюдать движение электрона атома водорода (установить его положение и импульс)? Дать объяснения.

2. Почему волновое уравнение движения электрона, как и ньютоновские уравнения движения, не имеет вывода?

3. Почему принцип неопределенности можно не принимать во внимание в повседневной жизни?

4. В чем различие между плотностью вероятности и вероятностью? Почему неправильно говорить о вероятности обнаружения электрона в конкретной точке пространства?



5. Волновую функцию электрона атома водорода, находящегося в основном состоянии, в упрощенном виде можно представить так:

$$\Psi_{1s}(r) = e^{-\frac{r}{a_0}},$$

где  $r$  – расстояние электрона от ядра атома;  $a_0$  – атомная единица длины,

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Изобразить графическую зависимость волновой функции  $\Psi_{1s}(r)$ , функции плотности вероятности нахождения электрона в определенной точке околоядерного пространства  $\Psi_{1s}^2(r)$  и функции плотности вероятности нахождения электрона в сфере радиуса  $r$  ширины  $dr$   $4\pi r^2 \Psi^2(r)$  от величины радиуса-вектора  $r$ , принимающего значения 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 в единицах  $a_0$ .  
Дать объяснения.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 37–58.
2. *Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 26–39.
3. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 15–34.
4. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 122–134.
5. *Барнард А.* Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 9–20.
6. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. М.: Мир. 1967. С. 9–19.
7. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 22–30.
8. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 27–30.

## 9.8. Семинар 10. Современная квантово-механическая модель атома

1. Характеристика состояния электрона в атоме набором квантовых чисел. Квантование уровней, подуровней, орбиталей.
2. Атомные орбитали (АО)  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -типа, их энергия. Вырождение АО.
3. Энергетическая последовательность АО в многоэлектронных атомах. Эффекты экранирования, проникновения, межэлектронного отталкивания.
4. Принцип энергетической выгоды, принцип Паули, правило Хунда. Максимальное число электронов, соответствующее энергетическим уровням, подуровням, орбиталям.
5. Принцип построения электронных структур атомов (принцип Aufbau). Электронные формулы атомов и ионов.

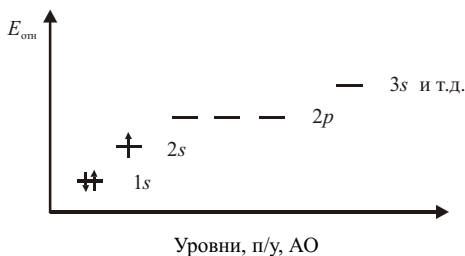
### Вопросы и задания

1. Записать значения четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атомов и ионов: Mg, N, Fe, Ga,  $\text{Cu}^+$ ,  $\Gamma$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ .
2. Какие электроны атомов называются валентными? Записать в виде формулы  $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}(n-2)f^{1-14}np^{1-6}$  состояние валентных электронов атомов Ba, B, Mn, La, Hf, S, Cr.
3. Изобразить внешний вид  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -электронных облаков. Чем понятие атомной орбитали отличается от понятия боровской орбиты?
4. Для атомов и ионов Si,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\Gamma$ , Bi, Hg,  $\text{Cr}^{2+}$  изобразить:
  - а) расположение всех электронов по энергетическим уровням

• ) ) и т.д.;

2 8

- б) энергетическую последовательность уровней, подуровней (п/у), атомных орбиталей (АО) в виде диаграммы



в) распределение электронов по уровням, п/у и АО.

Для указанных атомов и ионов: записать полную и сокращенную электронные формулы; указать число и состояние (например  $2s^2 2p^2$ ) валентных электронов, указать число неспаренных электронов.

5. Исходя из квантово-механической теории строения атома обосновать справедливость формулы

$$N = 2n^2,$$

определяющей емкость электронного уровня ( $n$  – главное квантовое число).

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Карпетянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 37–51, 66–74.
2. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 111–136.
3. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. С. 44–62.
4. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 22–38.
5. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 20–36.
6. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 122–145.
7. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 34–47.
8. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 363–391.
9. **Спайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 33–67.
10. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Т. 1. С. 253–264.
11. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 30–38.
12. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 30–36.

### 9.9. Семинар 11. Периодический закон и периодическая система

*Д.И. Менделеева*

1. Периодический закон Д.И. Менделеева как основа развития химии. Развитие учения о периодичности. Закон Мозли.

2. Структура периодической системы, различные ее формы. Связь структуры системы с электронным строением атомов: положение элементов в периодах, рядах, группах, подгруппах и семействах как результат энергетического состояния и числа валентных электронов.

3. Учение о полных и неполных электронных аналогах. Химические аналогии между элементами в группах периодической системы, связанные с аналогиями в электронном строении атомов.

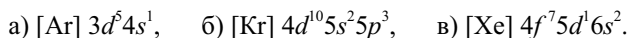
#### Вопросы и задания

1. Назвать *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы периодической системы.

2. Назвать элементы, атомы которых имеют валентные электроны в следующих энергетических состояниях:  $ns^2$ ,  $ns^2np^3$ ,  $ns^2(n-1)d^2$ ,  $ns^2(n-1)d^{10}$ ,  $ns^2(n-1)d^{10}(n-2)f^{14}np^4$ .

К каким группам и подгруппам относятся эти элементы?

3. Руководствуясь периодической системой, по сокращенной электронной формуле нейтрального атома определить порядковый номер элемента, назвать его:



4. На примере элементов пятой группы периодической системы показать полные и неполные электронные аналоги, аналогии в химических свойствах.

5. Исходя из электронного строения атомов объяснить, почему для серы(VI) и хрома(VI) имеются аналогии в химических свойствах соединений (сравнить  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{SO}_3$  и  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ).

6. Исходя из положения элементов в периодической системе, обосновать химические сходства: а) лития и магния; б) бериллия и алюминия; в) бора и кремния.

## ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 78–105.
2. *Угай Я.А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989. С. 5–17.
3. *Каранетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 55–74.
4. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 212–237.
5. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. С. 11–37.
6. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 302–328.
7. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 30–40.
8. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 338–349.
9. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 38–45, 225–232.
10. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 36–45.

### **9.10. Семинар 12.** *Периодичность в изменении свойств элементов как следствие периодичности в изменении электронных структур атомов*

1. Понятие радиуса атома и иона, характер изменения их вдоль периода; периодичность в изменении радиусов атомов и ионов элементов. Понятие *d*- и *f*-сжатия. Закономерности изменения радиуса атомов в главных и побочных подгруппах.

2. Понятие энергии ионизации атома, изменение ее вдоль периода, периодичность в изменении энергии ионизации. Закономерности изменения энергии ионизации в главных и побочных подгруппах.

3. Понятие электроотрицательности элемента, сродства атома элемента к электрону, степени окисления, закономерности в их изменении. Шкалы электроотрицательности.

4. Изменение химических свойств элементов вдоль периода, периодическое повторение изменения химических свойств как следствие периодического повторения изменения электронных структур атомов элементов.

5. Понятие о вторичной периодичности.

### Вопросы и задания

1. Что понимают под орбитальным, эффективным, ковалентным, ионным, металлическим, октаэдрическим, вандерваальсовым радиусами? Почему численные значения таких радиусов могут не совпадать? Назвать существующие шкалы атомных и ионных радиусов. С чем связана периодичность в изменении радиуса атомов?

2. Какие ионы называются изоэлектронными? Чем объяснить уменьшение радиусов изоэлектронных ионов в ряду  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ?

3. В каких единицах выражается энергия ионизации, сродство к электрону? С чем связана периодичность в изменении энергии ионизации? Чем обусловлена немонокотность в изменении энергии ионизации вдоль периода?

4. Используя табличные данные, рассмотреть характер изменения значений энергии ионизации в ряду  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  для атомов Na, Al, Ti, Cl. Объяснить наблюдаемую закономерность. Почему химики предполагают параллелизм между изменением химических свойств переходных элементов, в частности  $d$ -элементов, и суммой ступенчатых энергий ионизации ( $E_1 + E_2 + \dots$ )?

5. Какие свойства элементов можно оценить с помощью величины энергии ионизации? Привести примеры.

6. Почему сродство атома ко второму электрону отрицательно? Как тогда обосновать факт употребления в химии ионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ?

7. Привести примеры использования понятия электроотрицательности элементов при определении: а) степени ионности связи; б) полярности связи. Учитывая разность относительных электроотрицательностей Э–О, определить изменение характера связи в оксидах элементов третьего периода.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 105–159.
2. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. С. 61–86.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 40–46.
4. Кемпбел Дж. Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 3. С. 289–306.

5. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 145–154.
6. *Угай Я.А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1989. С. 78–105.
7. *Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 74–100.
8. *Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 158–183.
9. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 45–56, 232–239.
10. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 45–50.
11. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Ч. 1. С. 349–354.
12. *Фримантл М.* Химия в действии. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 106–109.

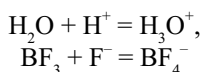
### 9.11. Семинар 13. Природа химической связи.

#### *Теория валентных схем – теория ковалентной связи*

1. Природа химической связи. Кривая полной энергии системы при образовании молекулы водорода.
2. Характеристики связи: энергия, длина, кратность, полярность. Понятие дипольного момента связи.
3. Рассмотрение ковалентной связи в теории валентных схем. Условия и механизмы образования ковалентной связи. Донорно-акцепторная связь; связи  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -типа; понятие дативной связи.
4. Полярные и неполярные молекулы. Дипольные моменты молекул. Понятие эффективного заряда атома в молекуле.

### Вопросы и задания

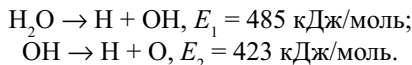
1. Почему атомы соединяются в молекулы?
2. Изобразить перекрывание электронных облаков при образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в следующих молекулах и ионах:  $\text{HI}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .
3. Рассмотреть образование химической связи в ионе гидроксония и тетрафтороборат-анионе:



4. Для каких из указанных соединений у центрального атома не выполняется правило октета:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{XeF}_2$ ? Изобразить электронные формулы молекул.

5. Используя значение разности  $\Delta\chi$  относительной электроотрицательности атомов по Полингу (П.3), указать тип химической связи в молекулах  $\text{KBr}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{SO}_2$ .

6. Вычислить среднюю энергию  $E$  разрыва связей в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , если известны последовательные энергии диссоциации  $E_i$  связей:



С чем связаны различия в значениях последовательных энергий диссоциации многоатомных молекул? Почему в случае молекулы воды средняя энергия разрыва связи незначительно отличается от энергии разрыва каждой связи?

7. Дипольный момент молекулы воды равен 1,84 D. Чему равна длина диполя?

8. Почему молекула  $\text{CCl}_4$  неполярная, а  $\text{CH}_3\text{Cl}$  – полярная? Почему в молекуле  $\text{CO}_2$  связь  $\text{C}=\text{O}$  полярна, а сама молекула неполярна?

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Карпетянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 101–116; 177–182.
2. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 47–52, 70–74, 84–90.
3. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 75–92, 119–135.
4. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 197–222.
5. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 86–101.
6. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 137–144.
7. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 464–483.
8. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 404–433.



9. **Снайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 93–104, 136–151.
10. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 56–74.
11. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 50–67.

#### **9.12. Семинар 14. Свойства ковалентной связи – насыщаемость и направленность. Представления о валентности**

1. Понятие насыщаемости химической связи атомов. Развитие понятия валентности. Современные представления о валентности атомов химических элементов. Частные определения валентности: ковалентность, координационное число, степень окисления. Максимальное значение ковалентности атомов в периодах. Закономерности изменения степени окисления атомов в главных и побочных подгруппах.

2. Направленность ковалентной связи. Представления о гибридизации атомных орбиталей. Структура газообразных ковалентных молекул; модель Гиллеспи.

#### **Вопросы и задания**

1. В чем заключается спиновая теория валентности?
2. Чему равны ковалентность, координационное число и степень окисления центрального атома в следующих молекулах и ионах:  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ?
3. С помощью валентных штрихов изобразить графические формулы газообразных молекул:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ . Указать ковалентность, электрвалентность, степень окисления атома азота в этих молекулах. Чем отличается понятие степени окисления от понятия ковалентности, эффективного заряда связанного атома, заряда иона?
4. Чем определяется ковалентность атома? Чему равна ковалентность (теоретически возможная и практически реализуемая) у элементов второго и третьего периодов? Показать на примерах, что максимальные значения ковалентности атома элемента определяются положением его в периоде, а степени окисления – в группе.
5. Исходя из электронного строения атомов O, S и Br, показать, какие ковалентности могут проявлять эти атомы в своих соединениях.

6. Указать основные положения модели гибридизации атомных орбиталей для объяснения пространственной конфигурации ковалентных молекул. Каково пространственное расположение  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -,  $sp^3d$ -,  $sp^3d^2$ -,  $dsp^2$ -гибридных атомных орбиталей относительно центрального атома?

7. Указать число поделенных и неподеленных электронных пар центрального атома, тип гибридизации его валентных атомных орбиталей, пространственное расположение поделенных и неподеленных пар и пространственную конфигурацию следующих газообразных ковалентных молекул и некоторых ионов:  $\text{NF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TeCl}_4$ .

8. Указать отличие в геометрической форме газообразных молекул  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{HgCl}_2$ .

9. Объяснить, почему молекула  $\text{BF}_3$  плоская, а  $\text{NH}_3$  – пирамидальная. Как образуется молекула  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  и каковы углы между связями в этой молекуле?

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Коулсон Ч.** Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
2. Развитие учения о валентности / Под ред. В.И. Кузнецова. М.: Химия, 1977. 246 с.
3. **Карпатьянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 156–177.
4. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 70–84.
5. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 92–101.
6. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 234–254.
7. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 145–156.
8. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 489–508, 551–571.
9. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 434–459.
10. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 43–61.

11. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 288–320.
12. Спайс Дж. Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 104–116.
13. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 74–88.
14. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Т. 1. С. 303–311.

### 9.13. Семинар 15. Рассмотрение ковалентной связи в методе молекулярных орбиталей

1. Рассмотрение химической связи в методе молекулярных орбиталей (МО). Основные положения метода МО ЛКАО. Типы МО, их энергия. Диаграммы МО для молекул и ионов  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$ .
2. Диаграммы МО для гомо- и гетеронуклеарных молекул, образованных элементами второго периода.
3. Многоцентровые молекулярные орбитали в соединениях ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{HF}_2^-$ ).

### Вопросы и задания

1. Для нижеуказанных соединений кислорода приводятся длины связи  $\text{O}-\text{O}$ :

$\text{O}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_3^-$	$\text{O}_2^{2-}$
1,123	1,207	1,278	1,300	1,340	1,490
l, Å					

Построить приблизительную энергетическую диаграмму МО для этих молекул и ионов (орбитали  $1s$  и  $2s$  можно не учитывать); рассчитать кратность связи; объяснить характер изменения длины связи в указанном ряду; указать частицы, обладающие парамагнитными свойствами. Как изменяется энергия связи в ряду соединений кислорода?

2. Описать образование связи в молекуле фтороводорода с помощью теории МО. Изобразить приближенную диаграмму МО для молекулы  $\text{HF}$ , привести ее электронную формулу. Энергии атомных орбиталей водорода и фтора имеют следующие значения:

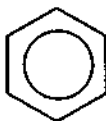
АО	$1s(\text{H})$	$1s(\text{F})$	$2s(\text{F})$	$2p(\text{F})$
$E_{\text{АО}}, \text{эВ}$	-13,6	-1000	-40	-17,4

3. Для молекулы  $\text{XeF}_4$  привести схемы перекрывания атомных орбиталей, составить диаграмму трехцентровых МО, распределить валентные электроны по МО. Какова пространственная конфигурация молекулы  $\text{XeF}_4$ ?

4. Обсудить относительную устойчивость к диссоциации на атомы молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{Li}_2$  и  $\text{V}_2$ . Экспериментальные данные о прочности связи в этих молекулах соответственно таковы: 435,9; 99,0; 276,0 кДж/моль.

5. Показать, как перекрываются две атомные  $p$ -орбитали с образованием молекулярных орбиталей  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа (образование  $\sigma$ -связи осуществляется вдоль оси  $x$ ).

6. Для молекулы бензола часто используется условное обозначение



Что обозначает здесь шестиугольник и для чего в него вписан круг? Изобразить диаграмму МО для системы  $\pi$ -электронов молекулы бензола.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Карпетянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 183–202.
2. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 52–70.
3. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 101–118.
4. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 37–43, 57–61.
5. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. С. 69–104.
6. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 500–518.
7. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 509–559, 571–579.
8. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 251–264.
9. **Спайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 117–140.
10. **Грей Г.** Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. С. 48–101.

11. Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. М.: Мир, 1969. 111 с.
12. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Т. 1. С. 264–277.
13. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 88–94.
14. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 67–79.

#### 9.14. Семинар 16. Ионная связь, свойства соединений с ионной связью. Поляризация ионов

1. Рассмотрение ионной связи в газообразной молекуле ( $\text{NaCl}$ ,  $1500^\circ\text{C}$ ). Кривая потенциальной энергии ионной молекулы. Кулоновская стабилизация связи.
2. Свойства ионной связи. Свойства соединений с ионным типом связи.
3. Поляризация ионов. Метод рассмотрения химической связи как ионной с учетом деформации ионов. Правила Фаянса.
4. Использование модели поляризации для объяснения кислотно-основных, окислительно-восстановительных, термических свойств соединений, для объяснения цветности и др.

#### Вопросы и задания

1. Какое влияние оказывает характер химических связей в соединениях на их агрегатное состояние, температуры плавления и кипения? Пояснить на примере пар соединений:  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ ;  $\text{TiCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ .
2. Что называется эффективным зарядом атома в молекуле? Расположить нижеуказанные соединения в ряды в соответствии с уменьшением эффективного заряда атомов металлов:  
а)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{CsCl}$ ; б)  $\text{CdO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ .
3. Из каких частиц состоит твердый и газообразный хлорид натрия?
4. Как определяется степень ионности связи? Привести примеры.
5. Исходя из поляризационных представлений, объяснить:  
а) более высокую температуру плавления  $\text{NaCl}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) по сравнению с  $\text{CuCl}$  ( $430^\circ\text{C}$ ) при одинаковых зарядах и радиусах ионов ( $0,98 \text{ \AA}$ );  
б) углубление окраски в ряду  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ ;  
в) усиление гидролиза в ряду катионов типа  $s^2p^6$ :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ;

г) термическую нестабильность уже при комнатной температуре  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ;

д) усиление окислительно-восстановительных внутримолекулярных взаимодействий в рядах:  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AuBr}_3$ ,  $\text{AuI}_3$ ;  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuI}_2$ .

6. Почему элементы в высоких степенях окисления не образуют ионных соединений ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{WF}_6$ )?

7. Чем вызвано усиление окраски в ряду соединений:  $\text{TiCl}_4$  (бесцветный),  $\text{TiCl}_3$  (фиолетовый),  $\text{TiCl}_2$  (черный)?

8. Чем вызвано увеличение температуры термической диссоциации гидроксидов по ряду

Гидрооксид	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$t_{\text{дис}}, ^\circ\text{C}$	160	550	780	900

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Карпетянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 203–213.
2. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 69–100.
3. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 1. С. 481–494.
4. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 1. С. 51–75.
5. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 198–206.
6. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 2. С. 279–317.
7. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991. Т. 1. С. 278–303.
8. **Спайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 68–92.

#### 9.15. Семинар 17. Водородная, металлическая связи.

##### Межмолекулярные силы взаимодействия

1. Природа водородной связи, рассмотрение ее в рамках различных теорий химической связи. Влияние водородной связи на свойства веществ.

2. Элементы зонной теории твердого тела, понятие об энергетических зонах. Рассмотрение металлической связи в рамках зонной теории. Проводники, полупроводники, диэлектрики.

3. Агрегатные состояния веществ: газообразное, жидкое, твердое. Межмолекулярные силы взаимодействия, их природа, зависимость от расстояния между частицами и их поляризуемости. Относительный вклад ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий в суммарные вандерваальсовы силы при переходе от одного вещества к другому.

### Вопросы и задания

1. Расположить представленные фрагменты водородных связей в порядке возрастания прочности:  $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ ,  $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ ,  $\text{F}-\text{H}\dots\text{O}$ . Дать объяснения.

2. Указать, между молекулами каких веществ могут образовываться водородные связи:  $\text{HF}$ ;  $\text{HI}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{PH}_3$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{SiH}_4$ .

3. Проанализировать влияние межмолекулярной водородной связи на температуры кипения веществ в ряду:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ .

4. В твердом состоянии за счет водородных связей вода имеет тетраэдрическую структуру. Какова ковалентность атома кислорода в этом случае?

5. Металлические свойства от лития к цезию возрастают, а электропроводность уменьшается. Дать объяснение этому явлению.

6. Как влияет степень заполнения электронами валентной зоны на способность атомов элементов образовывать металлическую связь?

7. Объяснить, почему натрий является проводником, а хлорид натрия – изолятором.

8. В ряду  $\text{Si} - \text{P} - \text{S}$  ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  составляет соответственно 1,1; 1,5 и 2,5 эВ. Чем вызвано возрастание  $\Delta E$  в указанном ряду?

9. На каких расстояниях проявляются силы межмолекулярного взаимодействия? Указать несколько признаков, по которым межмолекулярные силы отличаются от внутримолекулярных, удерживающих атомы в связанном друг с другом виде.

10. За счет каких связей может осуществляться взаимодействие между молекулами газообразных веществ:  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ ;  $\text{Kr}$  и  $\text{Kr}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Kr}$ ;  $\text{NF}_3$  и  $\text{BF}_3$ ;  $\text{HF}$  и  $\text{HF}$ ?

11. Используя приведенные данные, указать преобладающий тип взаимодействия (ориентационное, индукционное, дисперсионное) между молекулами веществ:

Вещество	He	Ar	CO	HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
$\mu$ , Д	0	0	0,12	1,03	1,5	1,84
Поляризуемость, А	0,20	1,63	1,99	2,63	2,21	1,48

12. Чем объяснить увеличение температуры плавления и кипения в ряду благородных газов? Какое вещество имеет самую низкую температуру кипения и плавления? Дать объяснения.

13. Указать типы взаимодействий и типы образующихся частиц в следующих системах: концентрированный раствор хлорида натрия в воде; раствор этилового спирта в воде; раствор аммиака в воде; раствор кислорода в воде.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. **Карпетянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 232–243.
2. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 92–96, 118–123.
3. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. С. 100–129.
4. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 361–370.
5. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 382–398, 506–535.
6. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. С. 111–138.
7. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 101–107.
8. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 618–632.
9. **Дей К., Селбин Д.** Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 204–212.
10. **Спайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 151–156.
11. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 94–103.

#### **9.16. Семинар 18.** *Связь в жидких и твердых телах.*

*Химическая связь в комплексных соединениях*

1. Структура жидкостей. Типы взаимодействий в жидкостях, в растворах электролитов и неэлектролитов. Образование ассоциатов. Понятие о жидких кристаллах.



2. Виды связи в твердых телах. Химическая связь и структура кристаллов. Типы кристаллических решеток, влияние их на свойства веществ. Дефекты в кристаллах.

3. Рассмотрение химической связи в комплексах с электростатической точки зрения, в рамках теории валентных связей и метода молекулярных орбиталей.

4. Основные положения теории кристаллического поля, применение ее для описания свойств комплексных соединений переходных элементов.

### Вопросы и задания

1. Указать тип решетки в следующих твердых веществах: Kr, SiCl<sub>4</sub>, SiC, H<sub>2</sub>O, KCl, BN, WCl<sub>6</sub>, Mg, HCl, C(гр.), CO<sub>2</sub>.

2. Указать, какие из перечисленных веществ при переходе из газообразного в конденсированное состояние сохраняют молекулярную структуру, а какие – изменяют ее и как: H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, KCl, PCl<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

3. Сравнить строение AlF<sub>3</sub> ( $t_{\text{пл}} = 1290^\circ\text{C}$ ) и AlCl<sub>3</sub> ( $t_{\text{пл}} = 193^\circ\text{C}$ ) и объяснить различие в их температурах плавления.

4. С чем связано увеличение температур кипения галидов бора:

Соединение	BF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	BI <sub>3</sub>
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	172	286	364	483

5. Почему азот, кислород, фтор и неон характеризуются низкими температурами плавления и малыми молярными плотностями, а литий, бериллий, бор и углерод – относительно высокими температурами плавления и большими молярными плотностями?

6. Указать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома и геометрическое строение следующих комплексных частиц:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Какие из указанных комплексов являются внутри-, внешнеорбитальными, пара-, диамагнитными? Почему в  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ион Ni<sup>2+</sup> имеет большее к.ч., чем в  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ?

7. Почему устойчивость комплексов определенного состава ионов Fe<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup> уменьшается в ряду лигандов  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , а устойчивость комплексов ионов Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> в том же ряду лигандов изменяется на противоположную:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ? К какому классу катионов-комплексобразователей по Чатту относятся указанные катионы металлов?

Какова электронная структура внешнего энергетического уровня этих катионов?

8. Чем объясняется склонность к комплексообразованию *d*- и *f*-элементов?

9. Для иона  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  величина спектроскопического расщепления  $\Delta = 2,48$  эВ. Рассчитать длину волны поглощаемого света и указать окраску водного раствора соли трехвалентного титана.

### ЛИТЕРАТУРА К СЕМИНАРУ

1. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С. 259–287, 377–437.
2. *Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.* Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. С. 213–231, 243–286.
3. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 600–632.
4. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 107–115.
5. *Басоло Ф., Джонсон Р.* Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 9–72.
6. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. С. 188–222.
7. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 455 с.
8. *Скорик Н.А., Кумок В.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1975. С. 4–30, 119–138.
9. *Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. С. 11–24, 59–76.
10. *Браун Т., Лемей Г.Ю.* Химия – в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1. С. 343–361, 371–387.
11. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Неорганическая химия. М.: МГУ, 1991–1994. Т. 1, 2. С. 311–338, 561–585.
12. *Спайс Дж.* Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. С. 220–296.
13. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. С. 175–246.
14. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. С. 96–118, 123–132.
15. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. С. 103–121.
16. *Зайцев О.С.* Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. С. 194–243.

### 9.17. Задания для самостоятельной работы

1. Почему энергия электрона в атоме всегда имеет отрицательное значение?
2. Вычислить частоту линии в спектре атомарного водорода, которая соответствует переходу электрона из состояния с  $n = 4$  в состояние с  $n = 3$ .
3. Какие энергетические изменения в атоме происходят при действии на него гамма-излучения; рентгеновского, видимого и ультрафиолетового излучений?
4. Какое количество энергии несет 1 квант света с длиной волны 650 нм?
5. Что такое атомная орбиталь? Чем она отличается от атомной орбиты?
6. Почему в атоме водорода (основное состояние)  $3s$ - и  $3p$ -орбитали имеют одинаковую энергию, а в атоме хлора энергия указанных орбиталей разная?
7. Объяснить различие между первой энергией ионизации атома фосфора (1063 кДж/моль) и атома серы (1000 кДж/моль).
8. Сродство к электрону атома Si (138 кДж/моль) значительно больше, чем у P (75 кДж/моль). Основываясь на сопоставлении электронных конфигураций атомов, объяснить причину различия.
9. Составить электронные формулы атомов  ${}_{15}\text{P}$ ,  ${}_{23}\text{V}$ ,  ${}_{75}\text{Re}$  и ионов  ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$ ,  ${}_{25}\text{Mn}^{2+}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$ ,  ${}_{65}\text{Tb}^{4+}$ ,  ${}_{78}\text{Pt}^{2+}$ , находящихся в основном состоянии. Определить число валентных и неспаренных электронов.
10. Исходя из положения элемента в периодической системе, указать, атом какого элемента имеет большую первую энергию ионизации: Li или Cs; Li или F; Cs или F; F или I. Ответ сравнить со справочными данными (П. 12).
11. Исходя из положения элемента в периодической системе указать, атом какого элемента имеет большее сродство к электрону: C или F; F или I; Te или I; Cl или Br. Ответ сравнить со справочными данными (П. 5).
12. Пользуясь значениями электроотрицательности (П. 3), предсказать, имеет ли связь чисто ионный, чисто ковалентный или частично ионный характер в соединениях: CaO, HI, ICl, Br<sub>2</sub>. В случае ионной связи указать ожидаемое распределение зарядов.
13. Для ряда атомов четвертого периода K – Zn в справочнике найти значения атомных радиусов, величин первой энергии ионизации и объяснить характер изменения этих величин в зависимости от порядкового номера элемента.

14. Указанные ниже соединения МА кристаллизуются в структуре NaCl. Используя межъядерные расстояния  $d_{\text{M-A}}$  в кристаллах, рассчитать ионные радиусы для  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Se}^{2-}$ , приняв ионный радиус  $\text{O}^{2-}$  равным  $1,40 \text{ \AA}$ .

MA	MgO	MnO	MgS	MnS	MgSe	MnSe
d, Å	2,10	2,24	2,60	2,59	2,73	2,73

15. Ионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  являются изоэлектронными. Построив график зависимости ионного радиуса  $r_{\text{и}}$  (П. 13) от порядкового номера Z, оценить радиусы атома Ne, ионов  $\text{N}^{3-}$  и  $\text{Si}^{4+}$ , которые относятся к приведенному изоэлектронному ряду.

16. Энергии ионизации атомов водорода, гелия и лития соответственно равны 13,60; 24,58 и 5,39 эВ. Установить связь между указанными значениями и химическими свойствами H, He, Li.

17. Указать, одинаковой или разной будет электроотрицательность серы в молекулах с гибридизацией ее атомных орбиталей  $sp^3$  и  $sp^3d^2$ .

18. Используя значения электроотрицательности атомов (П. 3), указать, какая из двух связей будет более полярна: 1) B–Cl или C–Cl; 2) P–F или P–Cl. На каком из атомов возникает парциальный (не целочисленный) отрицательный заряд?

19. Чем объяснить высокую полярность газообразной молекулы фтороводорода ( $\mu = 6,4 \cdot 10^{-30}$  Кл·м;  $\delta_{\text{F}} = -0,4$ )?

20. Наблюдаемая величина электрического дипольного момента  $\text{LiF}(r)$  при межъядерном расстоянии  $1,60 \text{ \AA}$  равна  $5,91 \text{ D}$ . Какова степень ионности данной молекулы?

21. Чему равен электрический дипольный момент молекулы ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ ?

22. Длина диполя связи H–O  $l = 0,315 \text{ \AA}$ . Вычислить дипольный момент связи в дебаях (D) и Кл·м.

23. Описать электронное и геометрическое строение молекулы  $\text{BrF}_3$ . Каков тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома?

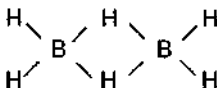
24. Сравнить структуру газообразных ковалентных молекул  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  и  $\text{BrCl}_3$ . Какова полярность этих молекул?

25. Описать строение газообразных молекул:  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$  и  $\text{IF}_7$ . Указать наиболее вероятный тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома.

26. Предсказать тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома и геометрическую форму указанных частиц:  $\text{BeBr}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{BiBr}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BO}_2^-$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $(\text{NO}_2)\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{TeO}_6^{6-}$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $[\text{GaCl}_4]^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HOF}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{BrF}_2^+$ ,  $\text{SeF}_4$ ,  $\text{XeO}_6^{4-}$ ,  $[\text{BrF}_4]^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $(\text{NO})\text{Br}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ICl}_2^+$ ,  $[\text{SbF}_5]^{2-}$ .

27. Объяснить тот факт, что  $\text{N}_2\text{O}_5$  существует, а  $\text{NH}_5$  – нет.

28. В молекуле  $\text{B}_2\text{H}_6$  связь между атомами бора осуществляется через атомы водорода:



Почему такая связь невозможна в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_6$ ?

29. Порядок связи в молекулах  $\text{H}_2$  и  $\text{Li}_2$  равен 1. Почему энергия связи в молекуле водорода выше, чем в молекуле лития?

30. Наблюдаемые энергии связи в  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$  и  $\text{He}_2$  равны соответственно 255,7; 436; 230 и 0 кДж/моль. Сопоставить энергии этих связей с кратностью связей в указанных молекулах и ионах, заполнив их молекулярные орбитали электронами.

31. Составить энергетические диаграммы МО и электронные формулы частиц:  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^-$ . Определить порядок связи в них, относительную длину и энергию связи N–O. Указать, являются эти частицы пара- или диамагнитными.

32. Какое из указанных соединений водорода является ионным:  $\text{LiH}$ ,  $\text{CsH}$ ,  $\text{HF}$  или  $\text{HI}$ ? В каком из этих соединений атом H имеет наибольший положительный заряд, а в каком – наибольший отрицательный?

33. Описать электронную структуру молекулы  $\text{NaCl}$  в газовой фазе (температура кипения  $\text{NaCl}$  при 1 атм равна 1430°C).

34. Большие анионы поляризуются или деформируются под действием катионов. Величина электростатического потенциала  $\varphi$  на поверхности иона может использоваться для приблизительной оценки его поляризующей силы:

$$\varphi = \frac{Z}{r_{\text{и}}},$$

где  $Z$ ,  $r_{\text{и}}$  – заряд и радиус иона соответственно.

Расположить указанные хлориды в порядке возрастания ионного характера связи элемент – хлорид:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ . Для ионных радиусов приводятся следующие значения:

Ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Be}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{B}^{3+}$
$r_{\text{и}}, \text{Å}$	0,78	0,98	1,65	0,34	1,06	1,43	0,20

35. Какой из катионов в указанных парах оказывает большее поляризующее действие на анион:  $\text{K}^+$  и  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Li}^+$  и  $\text{Be}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ? Почему?

36. Построить графики зависимости приведенных энтальпий испарения  $\Delta H_{\text{испар}}$  при температуре кипения (кДж/моль) изоэлектронных ковалентных гидридов и благородных газов от их молекулярных масс. Какие соединения образуют наиболее прочные водородные связи? Определить энтальпии испарения, которые наблюдались бы при отсутствии водородной связи.

$\text{CH}_4$	8,20	$\text{NH}_3$	23,36	$\text{H}_2\text{O}$	40,65	Ne	1,84
$\text{SiH}_4$	12,14	$\text{PH}_3$	14,61	$\text{H}_2\text{S}$	18,67	Ar	6,28
$\text{GeH}_4$	14,06	$\text{AsH}_3$	16,70	$\text{H}_2\text{Se}$	19,34	Kr	9,70
$\text{SnH}_4$	18,42	$\text{SbH}_3$	21,10	$\text{H}_2\text{Te}$	23,23	Xe	13,69

37. Этиловый спирт кипит при  $78^\circ\text{C}$ . Почему температура кипения этилмеркаптана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  ниже ( $37^\circ\text{C}$ )?

38. Не пользуясь справочником, расположить вещества в порядке возрастания их температур кипения:  $\text{H}_2\text{O}$ , Xe,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , затем сравнить ваши результаты со справочными данными.

39. Для возбуждения электронов светом в кристалле алмаза из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия 5,2 эВ. Какой должна быть длина волны света?

40. Объяснить закономерное повышение температур плавления тетрагалогенидов углерода:  $\text{CF}_4$  (90 K);  $\text{CCl}_4$  (250 K);  $\text{CBr}_4$  (350 K);  $\text{CI}_4$  (440 K).

41. В чем заключается различие в электронном строении металлов, полупроводников и диэлектриков (изоляторов)?

42. Какое влияние на электропроводность кремния оказывают небольшие примеси бора или фосфора?

43. Объяснить электропроводность графита, твердость алмаза, высокую реакционную способность белого фосфора.

44. Кристаллы  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , обладающие одинаковой структурой, имеют значения твердости по шкале Мооса, равные соответственно 3,5; 2,5 и 2,0. Объяснить этот факт.

45. Транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  ион поглощает в области 640 нм. Какую окраску имеет комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ?

46. Ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  находятся в октаэдрическом окружении лигандов ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Какой из комплексов окрашен?

47. Привести примеры высоко- и низкоспиновых комплексов.

48. Растворы, содержащие ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , поглощают свет в области 520 нм, а содержащие ион  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  – 690 нм. Как окрашены эти комплексы и почему максимум поглощения иона  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  наблюдается при меньших длинах волн?

49. Пользуясь теорией кристаллического поля, объяснить, почему ион  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  имеет четыре неспаренных электрона, а ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  – ни одного.

50. Какие изменения должны наблюдаться в спектре поглощения октаэдрических комплексов ванадия(III) при замене лигандов:  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_3$  на  $\text{CN}^-$ ?

51. Известно, что комплекс  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  диамагнитен, а комплекс  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  парамагнитен. Объяснить этот факт с точки зрения теории валентных связей и теории кристаллического поля.

52. На основе теории кристаллического поля объяснить, почему диамагнитные комплексные ионы кобальта(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  (En – этилендиамин) имеют оранжево-желтую окраску, а парамагнитные комплексы  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – голубую.

53. Для ряда комплексов переходных металлов приводятся величины расщепления  $\Delta$  в поле лигандов, определенные спектроскопически:

Комплекс	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>	Комплекс	$\Delta$ , см <sup>-1</sup>
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900	$[\text{MnCl}_6]^{4-}$	7500
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3700	$[\text{MnF}_6]^{4-}$	8400
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2800	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	13800	$[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$	8800
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	26700	$[\text{NiBr}_6]^{4-}$	7000
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15200	$[\text{NiCl}_6]^{4-}$	7200
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17400	$[\text{NiF}_6]^{4-}$	7300
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	17800	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8500
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21600	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10800

Построить часть спектрохимического ряда, расположив лиганды в порядке возрастания способности к расщеплению  $d$ -подуровня центрального атома.

54. При взаимодействии  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{TiCl}_4$  образуется комплексная соль  $\text{Ca}[\text{TiCl}_6]$ . Почему именно так записывается формула этого вещества, а не  $\text{Ti}[\text{CaCl}_6]$ ?

## Тема 10

### МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ К КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ

#### 10.1. Модульная структура курса общей химии

Модуль – раздел (тема) курса, в котором разбирается одно фундаментальное понятие, явление, закон, класс или группа родственных понятий. Обычный семестровый курс включает 10–12 модулей. Компонировка материала курса в модули позволяет экономить учебное время, функционировать конвейеру приобретения знаний. После изучения каждого модуля (или нескольких) в какой-либо форме проводится контроль за его усвоением. В общем материал модуля прорабатывается несколько раз: в семинарском занятии, в подготовке к лабораторной работе, в коллоквиуме или контрольной работе и, наконец, на экзамене.

Выделению отдельных модулей в курсе общей химии должно способствовать представление структуры этого учебного курса.

Структура общего химического курса, вероятно, должна быть связана со структурой химической области знаний. В основу структуры этой области могут быть положены различные принципы: природа объекта (неорганическая химия, органическая химия, химия высокомолекулярных соединений); агрегатное состояние объекта (химия твердых веществ, плазмохимия) и др. Но рассмотрению структуры современной химической области знаний более всего соответствует концептуальный подход.

По В.И. Кузнецову, всю современную химию можно представить в виде иерархии следующих концептуальных систем: учение о соотношении состав – свойство; учение структура – свойство; учение о химическом процессе, или «системе реагирующих веществ»; учение о химической форме движения материи, о процессах «химической эволюции». Такая структура химического знания удобна для философско-методологического анализа, для практических целей (например, для информатики в области химии) и для составления структуры учебного курса по общей химии.

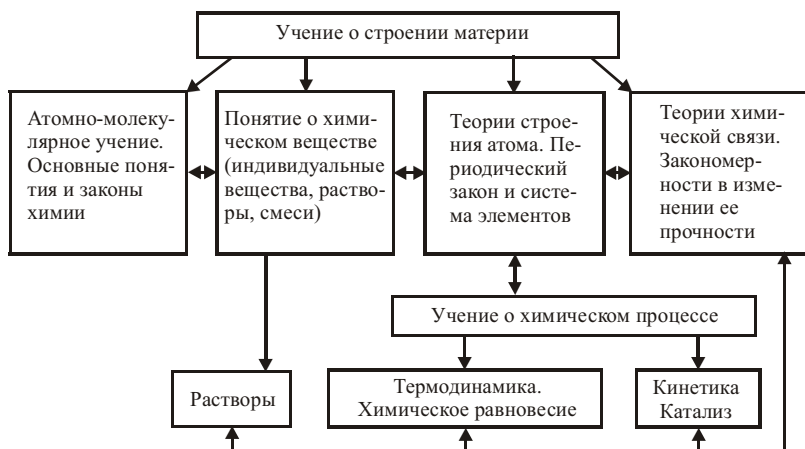


Общая химия представляет собой теоретические основы системы знаний о веществах и химических процессах и включает четыре фундаментальных учения: 1) теории строения вещества; теории химической связи и валентности; 2) периодичность изменения свойств элементов (периодический закон и система Д.И. Менделеева); 3) учение о направленности химического процесса (термодинамика); 4) учение о скорости химических реакций (кинетика).

Представленная нами структура курса по общей химии (см. далее) содержит разделы, включающие фундаментальные учения, которые совместно с разделом «Растворы» составляют основу дальнейшего изучения курса неорганической химии – химии неметаллов, металлоидов и металлов.

Изучение темы «Растворы» способствует, во-первых, дальнейшему развитию учения о веществе (сольваты, гидраты, ассоциаты, мицеллы, электролиты, неэлектролиты и др.); во-вторых, демонстрирует приложение теорий химической связи, законов термодинамики и кинетики к веществам и реакциям в растворах; в третьих, изучение этой темы имеет общеобразовательное, практическое значение (определение молекулярных масс нелетучих веществ, приготовление охлаждающих смесей, получение свободных веществ электролизом растворов, процессы осмоса в живых и растительных организмах, вопросы экологии водного бассейна и др.).

### СТРУКТУРА КУРСА ОБЩЕЙ ХИМИИ



Исходя из структуры курса общей химии, для его изучения можно выделить следующие разделы-модули:

1. Химия – экспериментальная наука. Техника лабораторных работ. Основы научной организации умственного труда и учебно-исследовательской работы студентов.

2. Предмет и основные понятия химии. Основы атомно-молекулярного учения, стехиометрические законы химии.

3. Учение о химическом процессе: основы химической термодинамики, химическое равновесие, основы химической кинетики.

4. Растворы, их типы и свойства. Основы теории электролитической диссоциации.

5. Развитие учения о строении материи. Теории строения атома. Периодический закон и система Д.И. Менделеева. Структура периодической системы.

6. Теории химической связи. Учение о валентности.

7. Комплексные соединения.

## 10.2. Текущий, промежуточный и итоговый контроль знаний студентов

Все формы работы студентов в курсе общей химии оцениваются в баллах (табл. 21).

Таблица 21

Система оценки работы студента в курсе общей химии

Вид работы	Число работ, шт.	Номер работы	Число баллов для зачета за работу		Суммарное число баллов
			макс.	мин.	
Лабораторная работа	10	1÷10	15	7	150
Семинар	18	1÷18	15	7	270
Контрольная работа (КР):					
а) потоковая	1	1	35	18	35
б) групповая	1	2	70	35	70
Коллоквиум (КЛК)	3	1	40	20	40
		2	70	35	70
		3	70	35	70
Модуль	2(3)	2	40	20	40
		(3), 7	40	20	40
Самостоятельная работа (СР)	2	1	20	10	20
		2	30	15	30
Экзамен	1		250	125	250
Рейтинг курса					1085

### Примечания

1. За плохие результаты (задание выполнено менее чем на 50%) баллы не начисляются. При повторной попытке вводится коэффициент 0,8, при следующей – 0,64.

2. При выполнении КР на 95% число баллов учитывается с коэффициентом 1,8, при выполнении на 90% – 1,5.

3. К экзамену не допускаются студенты, набравшие менее 50% баллов по всем видам отчетности.

4. Примерная оценка лабораторной работы в баллах (макс.):

готовность к работе (письменно и устно)	4;
качество эксперимента	6;
оформление отчета	5.

5. Примерная оценка семинара в баллах (макс.):

письменная подготовка	3–4;
устное выступление	7–6;
заключительная КР (15 мин)	5.

6. Соответствие рейтинга оценке в баллах:

отлично	1085–814;
хорошо	813–684;
удовлетворительно	683–542;
неудовлетворительно	менее 542.

Текущий контроль знаний осуществляется в виде проверки готовности к выполнению лабораторной работы, оценки качества выполненного эксперимента и написания отчета; проверки письменной подготовки к семинарскому занятию, оценки устного выступления (по заранее известным или неизвестным вопросам) и оценки заключающей семинар контрольной работы.

Промежуточный контроль осуществляется в виде самостоятельных, контрольных работ и коллоквиумов. Для контроля за усвоением первого модуля проводится самостоятельная работа № 1 по работе со справочной литературой и устный коллоквиум № 1 по технике лабораторных работ.

Для помощи студенту в организации его самостоятельного учебного труда, а также учебно-исследовательской работы рекомендуется программа курса «Самостоятельная учебно-исследовательская работа студентов» и список литературы к этому курсу. Эта программа выполняется студентами в основном самостоятельно, под руководством преподавателя в течение все-

го первого года обучения в курсах общей и неорганической химии и оканчивается выполнением и защитой курсовой работы.

Контроль за усвоением второго модуля ведется проверкой письменно выполненных индивидуальных модулей по основным законам и понятиям химии. В заданиях рекомендуются «мольный» метод решения задач, метод полуреакций для подбора коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

Контроль за усвоением третьего модуля (учение о химическом процессе) можно осуществлять с помощью потоковой контрольной работы № 1 в лекционном курсе или проверкой письменного модуля № 3.

Раздел «Растворы» контролируется проведением самостоятельной работы № 2 (способы выражения содержания вещества в растворе) и контрольной работы № 2.

Промежуточный контроль за усвоением модулей № 5 и 6 (теории строения атома, периодический закон и система, теории химической связи и валентности) проводится в виде устных коллоквиумов с выполнением практических заданий.

Промежуточный контроль за усвоением материала по химии комплексных соединений (модуль № 7) осуществляется проверкой письменного модуля.

Итоговый контроль знаний по курсу общей химии осуществляется в виде устного экзамена, иногда - в виде письменного.

Ниже для примера даны макеты билетов и заданий по всем формам промежуточного и итогового контроля, а также вариант потоковой контрольной работы, проводимой в конце учебного года для корректировки преподавателем читаемых курсов общей и неорганической химии.

### **Билет № 10**

(Самостоятельная работа № 1 со справочной литературой, 20 б.)

Указать величину и размерность:

- радиуса атома, иона  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ;
- энтальпии образования  $\text{B}_2\text{H}_6(\text{r})$ ;
- последовательных энергий ионизации  $\text{Al}$ ;
- температуры кипения насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
- дипольного момента молекулы  $\text{NO}$ ;
- плотности раствора  $\text{LiCl}$  (20 мас.%; 20°C);
- плотности чугуна;
- температуры плавления, температуры кипения  $\text{BeO}$ ;

- упругости пара  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 мас.%) при  $50^\circ\text{C}$ ;
- растворимости в воде  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;
- теплоемкости графита;
- произведения растворимости  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;
- степени диссоциации 1 моль/л раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ;
- константы диссоциации  $\text{HIO}_3$  ( $K_1$ ),  $18^\circ\text{C}$ ;
- охлаждающей смеси,  $t = -17,7^\circ\text{C}$ ;
- длины волны ультрафиолетового излучения;
- энергии излучения  $\sim 6000 \text{ \AA}$ ;
- единиц измерения мощности, силы тока;
- значения корней квадратного уравнения:  $ax^2 - bx - c = 0$ ;
- $\Delta H_{298}^0 \text{ TiCl}_4(\text{ж})$ ;
- теплоты плавления  $\text{Pb}$ ;
- ионного произведения воды ( $80^\circ\text{C}$ );
- криоскопической константы  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;
- нормального электродного потенциала пары  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ ;
- pH осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- формулы поверхности и объема шара;
- $\lg 5 \cdot 10^{-2}$ ;
- $\text{antilg } 2,3$ ;
- молекулярной массы  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- электроотрицательности  $\text{N}$ ;
- сродства к электрону атома  $\text{Cl}$ ;
- длины и энергии связи  $\text{Si-O}$ ;
- констант нестойкости и устойчивости  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ;
- энтальпии испарения  $\text{Hg}$ ;
- изотопов атома  $\text{B}$ ;
- единиц измерения радиоактивности;
- энергии кристаллической решетки  $\text{CaF}_2$ ;
- энтальпии гидратации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Li}^+$ ;
- энергии диссоциации молекулы  $\text{HBr}$ .

### Билет № 12

(КЛК № 1 по технике лабораторных работ; 40 б.)

1. Химическая стеклянная посуда общего и специального назначения.  
Мерная посуда. Правила обращения с химической посудой. (12 б.)

2. Лабораторные нагревательные приборы. Типы газовых горелок и бань. (8 б.)
3. Правила работы с горючими и взрывоопасными веществами. (10 б.)
4. Что необходимо принимать во внимание при выборе промывной жидкости для осадка? В чем суть метода декантации? (3 б.)
5. Как проводят фильтрование агрессивных жидкостей; горячих растворов веществ, легко кристаллизующихся при охлаждении? (4 б.)
6. Для чего служит газометр? Устройство газометра и правила работы с ним. (3 б.)

### Индивидуальное задание № 13

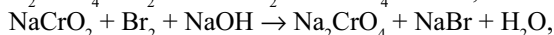
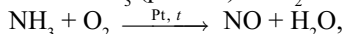
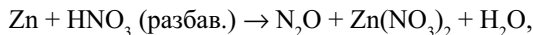
(Модуль № 2. Предмет и основные понятия химии.

Основы атомно-молекулярного учения,  
стехиометрические законы химии; 40 б.)

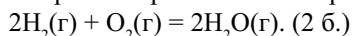
1. Какие классификационные признаки могут быть взяты при построении классификационных схем химических соединений, химических реакций? Классифицировать ряд соединений:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2$ , NaBr,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HgS,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , KOH, NO,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KJ}_3$ , CaO,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , Pr,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , GaAs,  $\text{SrH}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . (7 б.)
2. Сформулировать закон кратных отношений и проиллюстрировать его на примере оксидов хлора:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , для которых приводится соответственно массовое содержание хлора: 81,59%; 52,56%; 38,76%. (6 б.)
3. Составив реакцию или цепь реакций, вычислить соединительные (эквивалентные) массы каждого из элементов (S, O и т.д.), группы атомов элементов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3$ , и т.д.):  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , NaCl. Определить эквивалентную массу серной кислоты в реакциях с NaOH при образовании  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (7 б.)
4. Дать названия следующим соединениям:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ , NOCl,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{AsH}_3$ , HClO,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ . (3 б.)
5. Написать формулы следующих соединений: хлорид меди(I), калий диводородофосфат, гипохлоритная кислота, тетраоксохлорат водорода, диаммоний желез(II) бисульфат гексагидрат, дифторид кислорода, трикальций-бис(ортофосфат), сульфид диводорода, цис-дихлородиаминоплатина(II). (3 б.)

6. Изобразить структурные формулы и указать степени окисления атомов элементов в соединениях:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{O}_3$ . (2 б.)

7. Методами электронного баланса и полуреакций подобрать коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, указать окислитель и восстановитель:



8. Привести различные интерпретации уравнения



9. Указать последовательность действий при решении приведенных задач с использованием понятия моля:

а) могут ли при образовании воды 2,68 г кислорода полностью прореагировать с 0,25 г водорода? Сколько граммов воды получится при этом?

б) железо, сгорая на воздухе, образует оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Сколько граммов кислорода потребуется для сгорания 10,0 г железа? (4 б.)

10. Дать ответ на один (по выбору) из поставленных вопросов:

– Что такое понятие? Дать понятие валентности.

– Что называется постулатом в науке? Примеры.

– Что такое модель в науке? Типы моделей, примеры.

– Что называется законом? Как он создается?

– Что такое научная истина? В чем ее отличие от житейской истины?

– Что такое гипотеза, аксиома? Примеры.

– Что называется научным фактом? Как доказывается его достоверность?

Примеры.

– Что называется научной теорией? Типы теорий. Структура теорий.

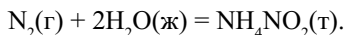
Примеры. (2 б.)

### Модуль № 3

(Учение о химическом процессе. Основы химической термодинамики.

Химическое равновесие. Основы химической кинетики; 40 б.)

1. Оценить термодинамическую возможность протекания в стандартных условиях реакции



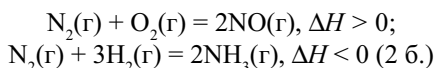
Может ли эта реакция протекать при высоких температурах? Дать объяснения. Почему величину изменения энергии Гиббса  $\Delta G^0$  можно использовать в качестве критерия самопроизвольности протекания химической реакции? Объяснить, возможны ли случаи, когда реакции с  $\Delta G^0 < 0$  не идут. (3 б.)

2. В каких температурных условиях термодинамически возможны реакции, протекающие с уменьшением и увеличением энтальпии? Привести примеры. (2 б.)

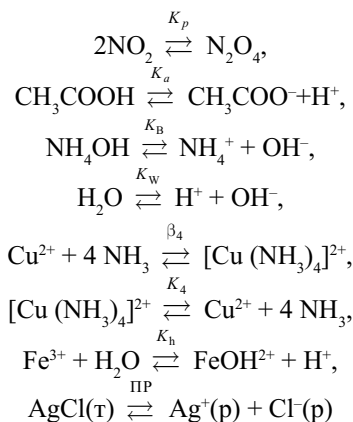
3. Показать расчетами, какое из веществ,  $\text{HCl}(\text{г})$  или  $\text{HI}(\text{г})$ , термодинамически стабильнее при  $25^\circ\text{C}$ . Что понимают под термодинамической стабильностью? (3 б.)

4. Наметить общие принципы получения термодинамически стабильных веществ. Привести примеры. Какими способами можно получить термодинамически нестабильные вещества, такие как  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ? (4 б.)

5. Какой смысл вкладывается в понятия внутренней энергии и энтальпии системы? Изобразить на энергетической диаграмме изменение энтальпии для следующих реакций:



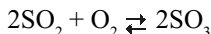
6. Записать выражение закона действующих масс для следующих равновесных систем:



Назвать указанные константы равновесия. (3 б.)



7. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составляют  $[\text{SO}_2] = 0,004$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,06$  моль/л;  $[\text{SO}_3] = 0,02$  моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации диоксида серы и кислорода. (3 б.)

8. Как повлияет на процесс термического разложения  $\text{CaCO}_3$  создание вакуума в реакционном сосуде? (1 б.)

9. Какие экспериментальные данные требуются для определения порядка реакции? (1 б.)

10. Энергия активации в одном случае равна 30 кДж/моль, во втором 60 кДж/моль. Показать, какая реакция протекает с большей скоростью при комнатной температуре. Что понимается под энергией активации реакции и как ее можно определить? (3 б.)

11. Что называется константой скорости? Вывести ее размерность для реакций первого и второго порядков. (1 б.)

12. Почему с увеличением температуры возрастает скорость химической реакции, независимо от того, проходит она с уменьшением или увеличением энтальпии? (2 б.)

13. Что понимают под механизмом химической реакции? На основании реакций ионных, молекулярных, радикальных, цепных, последовательных, параллельных, сопряженных, моно-, би-, тримолекулярных предложить классификацию химических реакций. Привести примеры указанных реакций. (3 б.)

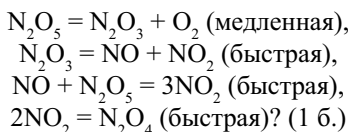
14. Кратко сформулировать основные положения теории активных соударений и теории активированного комплекса; теорий гомогенного и гетерогенного катализа. (3 б.)

15. Во сколько раз уменьшится скорость химической реакции при понижении температуры от 20 до  $-5^\circ\text{C}$ , если энергия активации составляет 104,6 кДж/моль? (3 б.)

16. Во сколько раз возрастает скорость реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$



при увеличении концентрации  $\text{N}_2\text{O}_5$  в два раза, если известно, что реакция идет по стадиям:



17. Что подразумевается под уравнением скорости химической реакции? Как оно связано с полным уравнением? (1 б.)

18. Может ли при соотношении констант скоростей двух реакций:  $k_1 > k_2$  быть справедливым соотношение скоростей этих реакций  $v_1 > v_2$ ? Дать объяснения. (1 б.)

### Потоковая контрольная работа № 1 (2 ч)

(Основы химической термодинамики.

Химическое равновесие. Основы химической кинетики; 35 б.)

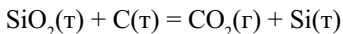
1. Сформулировать первый закон термодинамики, закон Гесса и показать, что последний является следствием первого начала. (7 б.)

2. Можно ли по виду уравнения химической реакции предсказать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, т.е. записать кинетическое уравнение реакции? Привести примеры, дать объяснения. (7 б.)

3. Смесь из  $5 \cdot 10^{-3}$  моль водорода и  $1 \cdot 10^{-2}$  моль йода поместили в сосуд объемом пять литров при  $448^\circ\text{C}$  и выждали установления равновесия. В равновесной смеси концентрация иодоводорода составила  $1,87 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Вычислить константу равновесия при указанной температуре для реакции



4. Используя термодинамические характеристики участников реакции



и зависимость  $\Delta G^0$  оксидов от температуры (рис. 70), расчетами показать, можно ли диоксид кремния восстановить графитом в стандартных условиях, при повышенных температурах.

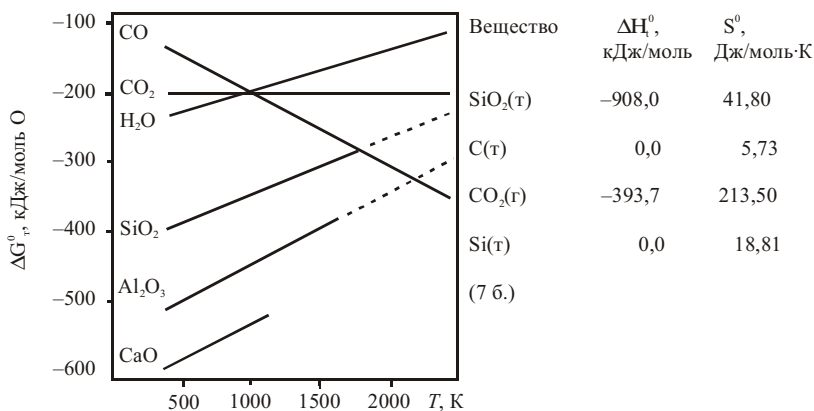
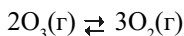
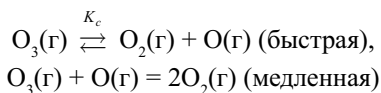


Рис. 70. Зависимость  $\Delta G^0$  оксидов от температуры

5. Предполагают, что распад озона по уравнению реакции



протекает по стадиям:



Указать лимитирующую стадию процесса; записать уравнение скорости полной реакции; указать порядок, молекулярность реакции, промежуточное соединение (интермедиат). Учитывая равновесную реакцию распада озона на молекулярный и атомарный кислород ( $K_c$  – константа равновесия), выразить уравнение скорости через концентрации стабильных молекул. (8 б.)

### Билет № 14

(Самостоятельная работа № 2 по теме «Растворы»; 30 б.)

1. Рассчитать молярную концентрацию, моляльность и молярную долю азотной кислоты в растворе, содержащем 30% (мас.)  $\text{HNO}_3$  (плотность раствора см. в справочнике). (8 б.)

2. Определить формулу вещества, содержащего 40% углерода, 6,66% водорода и 53,34% серы; раствор 0,3 г этого вещества в 27 г бензола замерзает на 0,318°C ниже, чем бензол (см. справочник). (7 б.)

3. Как приготовить 1 л децимолярного раствора серной кислоты, исходя из концентрированной серной кислоты, содержащей 96% (мас.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и имеющей плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>? (8 б.)

4. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при 80°C раствора, если охладить его до 10°C? Растворимость  $\text{KClO}_3$  при 80 и 10°C составляет 40 и 5 г соли в 100 г воды соответственно. (7 б.).

### Билет № 15

(Индивидуальная КР № 2 по теме «Растворы»; 4 ч, 70 б.)

1. Понятие осмоса, осмотического давления. Закон Вант-Гоффа относительно осмотического давления разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов. Явление осмоса в природе, быту. (10 б.)

2. Факторы, влияющие на растворимость газов в жидкостях. Закон Генри. Понятие о парциальном давлении газа. (5 б.)

3. Сформулировать условия растворения и выпадения осадков. Произведение растворимости ортофосфата кальция составляет  $1 \cdot 10^{-25}$ . Вычислить растворимость соли. (10 б.)

4. Дать понятие «кажущейся степени диссоциации» сильного электролита. Вычислить эффективные концентрации ионов в 0,2 моль/л растворе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , если степень диссоциации электролита составляет 0,85. (5 б.)

5. Чему равен pH раствора, если к 3,5 л воды прибавить 1 мл 72%-го раствора азотной кислоты, имеющей плотность  $\rho = 1,43$  г/см<sup>3</sup>? (10 б.)

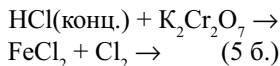
6. Написать уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде при электролизе раствора и расплава КОН. Какой продукт и в каком объеме выделится на аноде при электролизе водного раствора КОН в течение 10 мин при силе тока 5 А? (10 б.)

7. Какие продукты получатся при сливании растворов  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ? Дать объяснения, записать уравнение химической реакции. (3 б.).

8. Что называется ионным произведением воды и от каких факторов оно зависит? (2 б.).

9. Найти молекулярную массу камфоры, если раствор 0,552 г её в 17 г эфира кипит на 0,451°C выше, чем чистый эфир (для эфира  $E = 2,16$  град·кг/моль). (10 б.)

10. Пользуясь значениями электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем, определить возможность протекания реакций:



#### Вариант № 4

(Потоковая КР № 2 по теме «Растворы»; 4 ч, 70 б.)

1. Привести основные положения теории электролитической диссоциации. Понятие степени и константы диссоциации слабых электролитов; факторы, влияющие на них. (15 б.)

2. Для раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , содержащего 1,5 г соли в 125 г воды (плотность  $\rho = 1,025 \text{ г/см}^3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_{\text{каж}} = 0,85$ ), определить:

- эффективные концентрации ионов;
- молярную концентрацию, моляльность, молярную и массовую доли соли в растворе;
- $t_{\text{кип}}$ ; упругость паров воды  $P$  над раствором; осмотическое давление  $P_{\text{осм}}$  ( $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ град}\cdot\text{кг/моль}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,0335 \text{ атм}$ ; изотонический коэффициент  $i = 1 + \alpha(n - 1)$ , где  $n$  – число ионов, на которые диссоциирует соль).

Записать в молекулярной и ионной формах уравнения гидролиза соли, указать среду раствора. Какие факторы влияют на гидролиз солей? (20 б.)

3. Для насыщенного водного раствора оксалата лантана ( $25^\circ\text{C}$ ):

- записать гетерогенное равновесие, выражение для константы равновесия, назвать эту константу;
- указать характер изменения энтальпии и энтропии для прямого и обратного процессов; влияние температуры на растворимость соли, если энтальпия растворения  $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ;
- рассчитать растворимость соли, если  $\text{PP} (\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-28}$ ;
- указать, что произойдет, если к насыщенному раствору  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  прибавить: а) раствор оксалата натрия, б) раствор соляной кислоты;
- какой из ионов указанной соли подвергается гидролизу? Записать уравнение гидролиза иона соли. (20 б.)

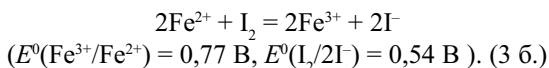
4. Раствор имеет  $\text{pH } 2,75$ . Определить концентрацию водородных и гидроксильных ионов в этом растворе. Чему равен  $\text{pH}$  в  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  растворе  $\text{NaOH}$ ? (3 б.)

5. Записать реакции, протекающие на: а) угольных электродах, б) медном аноде и угольном катоде при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ . Вычислить количество продуктов, выделяющихся на инертных электродах при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  током 5 А в течение 1 ч. (5 б.).

6. Составить гальванический элемент из никелевого и медного металлических электродов (привести схему прибора). Рассчитать ЭДС такого элемента, если стандартные электродные потенциалы пар составляют:

$$\begin{aligned} E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) &= -0,25\text{В}; \\ E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) &= 0,34\text{В}. \end{aligned} \quad (4 \text{ б.})$$

7. Используя значения стандартных электродных потенциалов, показать, в каком направлении будет протекать реакция



### Билет № 6

(КЛК № 2. Теории строения атома.  
Периодический закон и система; 70 б.)

1. Перечислить основные положения квантово-механической модели атома водорода. (20 б.)

2. Принцип построения структур многоэлектронных атомов. Назвать элементы, у которых заполнены электронами *ns*-, *np*-состояния. (12 б.)

3. Атомные и ионные радиусы, изменение их вдоль периодов, в группах. С чем связано периодическое изменение атомных радиусов? Дать пояснения. (13 б.)

4. Для указанных атома и иона ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Br}^-$ ):

- записать полную и сокращенную электронные формулы;
- указать распределение электронов по энергетическим уровням (2, 8 и т.д.);
- изобразить энергетическую последовательность уровней, подуровней, атомных орбиталей в виде энергетической диаграммы;
- выделить валентные электроны, для них записать набор квантовых чисел;
- указать принадлежность к группе, подгруппе, семейству. (15 б.)

5. На примере элементов шестой группы периодической системы указать полные и неполные электронные аналоги. (5 б.)

6. Объяснить, почему: а) сродство атома хлора к электрону выше, чем сродство атома фтора (3,82 и 3,62 эВ соответственно); в) энергия ионизации  $E_1$  атома фосфора (10,49 эВ) выше, чем  $E_1$  атома кремния (8,36 эВ). (5 б.)

### Вариант 1

(Потоковая контрольная работа по теориям строения атома, периодическому закону и системе; 2 ч, 35 б.)

1. В рамках представлений квантово-механической теории строения атома обосновать справедливость формулы  $N = 2n^2$  ( $n$  – значение главного квантового числа), определяющей емкость электронного слоя. (8 б.)

2. Записать полную и сокращенную электронные формулы для атома ванадия, а также набор квантовых чисел для его валентных электронов; изобразить форму валентных атомных орбиталей, указать знаки волновой функции АО. (2 б.)

3. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение электронами  $(n-1)d$ -,  $ns$ - и  $np$ -орбиталей. (2 б.)

4. Указать полные и неполные электронные аналоги среди элементов седьмой группы. Дать объяснения. (6 б.)

5. Что называется сродством к электрону атома? Объяснить характер изменения сродства к электрону у атомов галогенов: 3,62(F); 3,82(Cl); 3,54(Br); 3,24(I) эВ. (5 б.)

6. Дать понятие электроотрицательности атома. Какие шкалы электроотрицательности вы знаете? (4 б.)

7. В чем суть вторичной периодичности? Примеры. (6 б.)

8. Чем обусловлена немонотонность изменения энергии ионизации атомов по периоду? (2 б.)

### Билет № 10

(КЛК № 3. Теории химической связи; 70 б.)

1. Рассмотрение ковалентной связи в методе молекулярных орбиталей. (15 б.)

2. Рассмотреть причины геометрических различий в строении газообразных молекул  $AlCl_3$  и  $PCl_3$ . Изобразить перекрывание атомных орбиталей

(с учетом гибридизации) при образовании этих молекул. Сформулировать основные положения метода отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи для объяснения пространственной конфигурации молекул. (10 б.)

3. Исходя из положения атома серы в периодической системе, указать:  
– максимально возможное и реально проявляемое значение ковалентности (примеры);

– проявляемые координационные числа и степени окисления. Дать определение понятия валентности (5 б.).

4. Указать типы взаимодействия между частицами: в металлическом литии; в газообразном, жидком и твердом аммиаке; в растворе этилового спирта в воде; в соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Указать тип кристаллической решетки для названных твердых веществ. (5 б.)

5. Определить степень ионности связи и эффективные заряды на атомах в молекуле  $\text{HCl}$ , если величина наблюдаемого дипольного момента 1,03 Д, а межъядерное расстояние составляет 1,27 Å. (5 б.)

6. Объяснить ход изменения температур разложения в ряду сульфатов двухвалентных металлов:

Сульфат	$\text{BeSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$\text{SrSO}_4$	
$T_{\text{разл}}^{\circ}, \text{K}$	580	895	1149	1374	
$r(\text{M}^{2+}), \text{Å}$	0,31	0,65	0,99	1,13	(5 б.)

7. Почему  $\text{AgCl}$  хуже растворяется в воде, чем  $\text{NaCl}$ ? Дать объяснения. (5 б.)

8. Привести примеры комплексных соединений, содержащих: комплексный катион, комплексный анион, нейтральную молекулу. С помощью каких теорий может быть описана химическая связь в комплексных соединениях? (5 б.)

9. Объяснить закономерность в изменении величин энергии диссоциации молекул ряда веществ:

Вещество	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$	$\text{CO}$	$\text{NO}$	
$E_{\text{дис}}, \text{кДж/моль}$	435,0	941,4	493,7	154,8	1071,1	677,8	(5 б.)

10. Определить, для какого из перечисленных веществ характерна наибольшая энергия ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия:



Вещество	He	Ar	CO	HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
$\mu$ , D	0	0	0,12	1,03	1,5	1,84
Поляризуемость, Å <sup>3</sup>	0,20	1,63	1,99	2,63	2,21	1,48

(5 б.)

11. Объяснить близость температур кипения азота (–195,8°C), кислорода (–183°C), фтора (–187,9°C) и отличие от них температуры кипения хлора (–34°C). (5 б.)

### Вариант № 3

(Потоковая КР по теориям химической связи и валентности; 2 ч, 35 б.)

1. Для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(г), O<sub>2</sub>(г), NaCl(г,т), HF(ж), Ar(ж), H<sub>2</sub>O(т), Mg(т), [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>(т) охарактеризовать:

а) электронное строение веществ (теории ВС, МО, ТКП и др.), типы химической связи в молекуле, комплексном ионе (изобразить перекрывание АО, формы связывающих и разрыхляющих МО, расщепление *d*-подуровня в поле лигандов); (20 б.)

б) геометрию газообразных ковалентных молекул, иона; (5 б.)

в) типы связи между частицами вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях (указать тип решетки); (5 б.)

г) некоторые свойства веществ (пара- или диамагнетизм, окраска, растворимость в полярных и неполярных растворителях, тип проводимости и др.) (5 б.)

### Модуль № 7

(Комплексные соединения; 40 б.)

1. Назвать следующие комплексные соединения: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>], [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>], Na<sub>2</sub>[FeNO(CN)<sub>5</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>], K[B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [PtCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)NH<sub>3</sub>]. Указать степень окисления, координационное число и ковалентность комплексообразователя. (2 б.)

2. Написать формулы следующих соединений: гексахлоростаннат(IV) калия, цис-дихлородиамминплатина(II), тринитродиакваамминиридий(III), транс-дихлоробис(этилендиамин)кобальт(III) хлорид, нитрозилтетранитрогидроксорутенат(III) натрия дигидрат, гидридотетракарбанилкобальт(I), азиопентамминкобальт(III) сульфат. (2 б.)

3. По истечении какого времени в растворе  $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$  (En – этилендиамин) останется половина исходного комплекса, если константа скорости акватации при  $25^\circ\text{C}$  равна  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ? Записать уравнение акватации комплекса. (3 б.)

4. Записать:

– уравнение диссоциации в водном растворе соли  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  и комплексного иона  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;

– выражение для общих констант устойчивости  $\beta_4$  и неустойчивости  $K_n$ ; для ступенчатых констант диссоциации  $K_i$  комплексного иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Как связаны между собой величины  $\beta_4$  и  $K_n$ , а также со ступенчатыми константами диссоциации  $K_i$ ? (3 б.)

5. Привести примеры многоядерных комплексов молибдена, кобальта, платины. (2 б.)

6. Сколько изомеров имеют: тетраэдрический комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  и плоский квадратный комплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ? Укажите типы изомерии комплексных ионов. (2 б.)

7. Изобразить структурные формулы  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  и  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ . (3 б.)

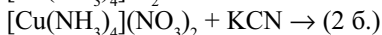
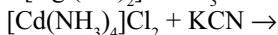
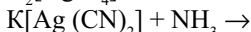
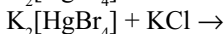
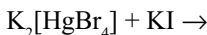
8. С помощью теории ВС, МО, ТКП описать образование химической связи в комплексном ионе, молекуле:  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$  (ВС, МО, ТКП);  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (ВС).

Привести примеры комплексных соединений, у которых между комплексообразователем и лигандами осуществляется преимущественно ионный тип химической связи. (4 б.)

9. Металл М обладает октаэдрической координацией. Сколько различных изомеров вида  $\text{Ma}_2\text{e}_4$  и  $\text{Ma}_3\text{e}_3$  можно ожидать, если а и в являются монодентатными лигандами? (2 б.)

10. Указать виды изомерии комплексных соединений, привести примеры. (2 б.)

11. Пользуясь таблицей констант нестойкости, определить, в каких случаях произойдет взаимодействие между растворами электролитов:



12. В чем сущность явления трансвлияния? Примеры. (2 б.)

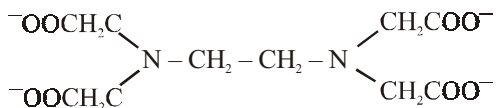
13. Привести примеры растворения двух–трех солей за счет комплексообразования. (2 б.)

14. Указать все возможные причины, по которым приведенные ниже частицы существуют в форме комплексных димеров:  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{AlCl}_3]$ ,  $[\text{CuCl}_3]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ . (2 б.)

15. Из водного раствора, содержащего 0,2 моль комплексного соединения состава  $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , при добавлении избытка нитрата серебра осаждается 0,4 моль  $\text{AgBr}$ . По результатам этого опыта составить формулу координационного соединения. (2 б.)

16. На основе теории кристаллического поля установить, будут диамагнитными или парамагнитными следующие октаэдрические комплексы, в которых лиганды создают слабое поле:  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . (2 б.)

17. В комплексном ионе  $[\text{LaEdta}]^-$ , где  $\text{Edta}^{4-}$  анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



координационное число иона  $\text{La}^{3+}$  равно шести. Изобразить октаэдрическое расположение гексадентатного лиганда  $\text{Edta}^{4-}$  в ионе  $[\text{LaEdta}]^-$ . (3 б.)

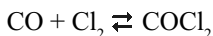
### Индивидуальное задание № 10

(Устный экзамен по общей химии; 250 б.)

1. Рассмотрение ковалентной связи в теории валентных схем (ВС). Условия и механизмы образования связи, связи  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -типа. Характеристики связи. (45 б.)

2. Давление пара бинарных разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов, законы Рауля. Давление пара растворов электролитов. Явления распывания и выветривания кристаллогидратов солей. (45 б.)

3. Константа равновесия для реакции



равна при некоторой температуре 39,4. Зная, что при состоянии равновесия  $[\text{CO}] = 0,2$  моль/л,  $[\text{COCl}_2] = 0,8$  моль/л, вычислить исходную концентрацию хлора. (20 б.)

4. Для атома Co и иона  $\text{Co}^{3+}$  написать электронные формулы, указать распределение электронов по уровням, подуровням, орбиталям (сравнительная энергетическая диаграмма) и число неспаренных электронов, а также записать набор квантовых чисел для всех валентных электронов. (15 б.)

5. Изобразить перекрывание атомных орбиталей (с учетом гибридизации) при образовании газообразных молекул HCN,  $\text{TeCl}_4$ . (15 б.)

6. Какой объем раствора концентрированной серной кислоты (плотность  $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>), содержащего 98% (мас.)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , необходимо взять для приготовления 250 мл 0,2 моль/л раствора? (25 б.)

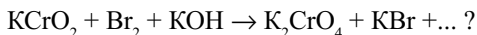
7. Какого типа кристаллическую решетку имеют в твердом состоянии хлор, диоксид углерода, тетрахлорид кремния, кремний, фторид калия? (15 б.)

8. Написать молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Указать среду в растворе этих солей. (15 б.)

9. Определить максимально возможную ковалентность атомов элементов второго и третьего периодов. На примере соединений азота, фосфора, серы и кислорода указать реализуемую ковалентность. Что понимают под валентностью атома элемента? (10 б.)

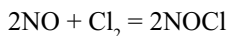
10. Привести примеры геометрических и оптических изомеров комплексных соединений. (15 б.)

11. Для соответствующих пар приводятся электродные потенциалы:  $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-) = 0,945$  В;  $E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,065$  В. В каком направлении будет протекать реакция



Подобрать коэффициенты в уравнении реакции методами электронного баланса и полуреакций. (15 б.)

12. Записать выражение закона скорости для элементарной реакции

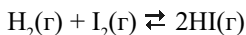


Какова молекулярность, частные и общий порядки реакции? Как изменится скорость реакции при увеличении давления в системе в два раза? (15 б.)

**Вариант задания для письменного экзамена по курсу общей химии**  
(250 б.)

1. Назвать стехиометрические законы химии, дать формулировку и математическую запись закона эквивалентов. Вычислить содержание металла (мас.%) в оксиде, если эквивалент металла составляет 56,2.(15 б.)

2. Для реакции



– вычислить тепловой эффект (изменение энтальпии);  
– сделать вывод о направлении самопроизвольного протекания процесса;  
– записать выражение ЗДМ и указать, как повлияет на состояние равновесия увеличение температуры, повышение давления в системе; вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и константу равновесия  $K_c$  для некоторой температуры, если начальные концентрации водорода и йода составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI – 0,03 моль/л;

– что можно сказать о скорости этой реакции, ее механизме? Как влияет катализатор на положение равновесия этой реакции?

Термодинамические характеристики веществ:

Вещество	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$S^0$ , Дж/(моль К)	
$\text{H}_2(\text{г})$	0,00	130,52	
$\text{I}_2(\text{г})$	62,43	260,60	
$\text{HI}(\text{г})$	26,36	206,48	(45 б.)

3. Для вещества  $\text{H}_2\text{O}$ :

– дать несколько названий, определить класс, изобразить структурную формулу молекулы;

– определить строение атома водорода и кислорода: привести электронные формулы; охарактеризовать валентные электроны атомов набором квантовых чисел; изобразить вид валентных атомных орбиталей; указать знаки функций АО; построить энергетическую диаграмму АО атомов в основном состоянии;

– охарактеризовать электронное строение молекулы воды (теории ВС, МО), тип химической связи в молекуле; изобразить перекрывание атомных орбиталей, формы и тип МО, геометрию газообразной молекулы, тип гибридизации центрального атома;

– указать типы взаимодействий между молекулами в газообразной, жидкой и твердой воде;

– указать химические свойства воды (донорно-акцепторные, окислительно-восстановительные, кислотно-основные и др.). (55 б.)

4. Показать, чем обусловлена периодичность в изменении таких свойств атомов, как радиус, энергия ионизации и периодичность в изменении химических свойств элементов периодической системы. (15 б.)

5. Описать процессы растворения в воде веществ – кислорода  $O_2$ , глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , указав:

- типы взаимодействия с растворителем и типы частиц в растворе;
- влияние температуры, давления на растворимость указанных веществ в воде с анализом равновесий

Газ  $\rightleftharpoons$  Газ в жидкости,

Тв  $\rightleftharpoons$  Тв в растворе;

– pH среды, подтвердив реакциями. (15 б.)

6. Какие объемы раствора соляной кислоты, содержащего 36% (мас.) HCl и имеющего плотность  $1,18 \text{ г/см}^3$ , и воды необходимо взять для приготовления 5 л децимолярного раствора соляной кислоты?

Для полученного раствора:

- определить моляльность;
- рассчитать pH; температуру замерзания, используя значения изотонического коэффициента  $i = 1,8$  и криоскопической константы воды  $K = 1,86$ ; осмотическое давление для  $25^\circ\text{C}$ . (45 б.)

7. Произведения растворимости  $NiCO_3$  и  $Cu(IO_3)_2$  одинаковы и равны  $1,4 \cdot 10^{-7}$ . Какая соль более растворима? Подтвердить это расчетами. (10 б.)

8. Написать окислительно-восстановительную реакцию с участием  $KMnO_4$  в кислой среде; уравнивать ее методом полуреакций; составить схему гальванического элемента с  $KMnO_4$ , определить его ЭДС при стандартных условиях (см. справочник). (15 б.)

9. Привести схему электролиза раствора  $CuCl_2$  с активными и инертными электродами. Рассчитать минимальное напряжение (см. справочник), необходимое на электродах для электролиза в водном растворе, и количество вещества, которое разложится за 20 мин под действием тока при минимальном напряжении. (15 б.)

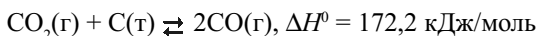
10. Для комплексных соединений состава  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  дать названия; определить, где возможно, тип

изомерии; объяснить наличие окраски у комплексного иона; описать природу химической связи в комплексном ионе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  в рамках теории валентных схем, молекулярных орбиталей и теории кристаллического поля. (20 б.)

### Вариант № 2

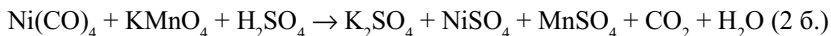
(Потоковая контрольная работа, завершающая курсы  
общей и неорганической химии; 26 б.)

1. Привести уравнение Аррениуса. (1 б.)
2. Сформулировать закон Фарадея. (1 б.)
3. Сколько неспаренных электронов в атоме марганца? (1 б.)
4. Что такое эвтектика? (1 б.)
5. Сформулировать правило фаз Гиббса. (2 б.)
6. Изобразить структурные формулы: тетраатионовой (1 б.), фосфорноватистой (1 б.) кислот и мочевины (1 б.).
7. В какую сторону сдвинется равновесие системы:



при увеличении температуры? При увеличении давления? (1 б.)

8. Написать уравнение гидролиза сульфида алюминия. (1 б.)
9. Сформулировать закон действующих масс для равновесия (2 б.), для скорости реакции (2 б.).
10. Определить валентность молибдена в соединении  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ . (1 б.)
11. Чему равен pH  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора HCl? (1 б.)
12. Назвать нерастворимые соли лития. (1 б.)
13. Перечислить известные вам галогенангидриды. (1 б.)
14. Какова геометрия газообразной молекулы воды? Хлористого тионила? (2 б.)
15. Можно ли предсказать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? (2 б.)
16. Какова среда в растворе ацетата кальция? (1 б.)
17. Уравнять:



**10.3. Рабочая программа курса общей химии  
(теоретических основ неорганической химии), литература к курсу**  
(Программа составлена на основе типовой программы  
по направлению 510500 – Химия)

**I. Основные понятия и законы химии, стехиометрические законы.** Специфическое понятие химии – моль.

**II. Закономерности протекания химических реакций.**

1. Энергетика и направленность химических реакций. Первый закон термодинамики. Понятие о системе, фазе, компоненте, параметрах состояния системы, термодинамических функциях. Внутренняя энергия системы.

Изохорные и изобарные процессы. Тепловой эффект реакции как результат изменения энтальпии системы, экзо- и эндотермические реакции. Стандартные энтальпии образования веществ. Зависимость энтальпии от температуры. Закон Гесса и его следствия.

Второй закон термодинамики. Понятие энтропии и энергии Гиббса. Критерии самопроизвольного протекания химических процессов в изолированных и открытых системах.

Обратимые и необратимые химические реакции. Признаки состояния химического равновесия, закон действующих масс (ЗДМ). Факторы, влияющие на величину константы равновесия. Типы констант равновесия ( $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_d$ ,  $K_n$ ,  $K_w$ ,  $K_h$ ,  $\text{ПР}$ ,  $\beta_1$ ).

Смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье.

Термодинамические принципы неорганического синтеза (выбор термодинамически осуществимых стадий синтеза, константа равновесия как мера глубины протекания процесса, выход целевого продукта).

Фазовые равновесия. Правило фаз Гиббса. Понятие о диаграммах состояния. Диаграмма состояния воды.

2. Скорость химических реакций. Понятие о катализе и механизмах химических реакций.

Основные понятия химической кинетики: скорость (средняя, истинная), порядок и молекулярность реакции, константа скорости, энергия активации. Влияние на скорость концентрации реагирующих веществ, температуры, катализатора и др. Правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.

Понятие о теории столкновений, о теории активированного комплекса.

Понятие механизма реакций. Реакции последовательные, параллельные, сопряженные, цепные; ионные, молекулярные, радикальные.

Понятие о гомогенном и гетерогенном катализе. Автокатализ.



**III. Растворы. Типы растворов, теории растворов. Способы выражения состава растворов.**

Растворимость веществ; факторы, влияющие на растворимость. Энергия кристаллической решетки, энергия сольватации.

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов. Законы Рауля и Вант-Гоффа. Способы определения молекулярных масс нелетучих неэлектролитов.

Растворы электролитов. Основные положения теории электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты, константа и степень диссоциации слабого электролита. Активность и коэффициент активности, ионная сила раствора. Кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Применение ЗДМ к равновесиям в растворах электролитов. Ионное произведение воды, водородный показатель. Гидролиз солей. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов, правило произведения растворимости.

Представление о современных теориях кислот и оснований.

Электрохимические свойства растворов. Равновесие на границе металл – раствор. Стандартные электродные потенциалы, ряд напряжений металлов. Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе, ЭДС элемента.

Электролиз как окислительно-восстановительный процесс.

**IV. Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева.**

Развитие представлений о строении атома. Представления древних, атомистика Дальтона. Модели атома Томсона, Резерфорда. Представления о дискретных свойствах материи (теория Планка, явление фотоэффекта).

Модель атома водорода по Бору, спектр атома водорода.

Двойственная природа электрона. Волны де Бройля. Квантовая механика как наука о движении микрочастиц. Принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шредингера. Понятие о волновой функции. Способы представления распределения электронной плотности в атоме водорода. Характеристика состояния электрона в атоме набором квантовых чисел.

Радиальная и орбитальная составляющие волновой функции. Атомные орбитали и их энергия, вырождение орбиталей.

Квантование энергетических уровней, подуровней, атомных орбиталей. Схема энергетических уровней многоэлектронных атомов. Эффекты экранирования, проникновения атомных орбиталей, межэлектронного отталкивания.

Принцип энергетической выгодности, принцип Паули, правило Хунда. Емкость энергетических уровней, подуровней, орбиталей.

Принцип построения электронных структур атомов. Электронные формулы атомов и ионов.

Периодический закон Д.И. Менделеева как основной закон химии. Периодическая система как классификация элементов по строению их электронных оболочек. Периодичность электронных структур атомов.

Структура периодической системы. Положение элементов в периодах, рядах, группах, подгруппах, семействах как результат энергетического состояния и числа валентных электронов. Полные и неполные электронные аналоги.

Различные формы периодической системы.

Периодичность в изменении свойств атомов элементов (радиусов атомов и ионов, энергии ионизации, электроотрицательности, сродства к электрону и др.) как следствие периодичности электронных структур. Периодичность в изменении химических свойств элементов.

V. Теории химической связи. Комплексные соединения. Природа химической связи. Характеристики связи: энергия, длина, валентный угол, кратность, полярность, эффективный заряд атома в молекуле. Типы химических связей. Рассмотрение ковалентной связи в теории валентных схем;  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связи. Типы гибридизации атомных орбиталей. Свойства ковалентной связи – насыщенность и направленность. Геометрия газообразных ковалентных молекул. Современные представления о валентности.

Основные понятия о методе молекулярных орбиталей. Метод МО ЛКАО. Энергетические диаграммы двухатомных гомо- и гетероядерных молекул, образованных элементами первого и второго периодов. Многоцентровые МО ( $B_2H_6$ ,  $C_6H_6$ ). Ионная связь.

Водородная связь, влияние ее на свойства веществ. Металлическая связь. Понятие о зонной теории твердого тела. Металлы, полупроводники, диэлектрики.

Межмолекулярное взаимодействие (силы Ван-дер-Ваальса). Агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное.

Связь в конденсированных фазах. Типы взаимодействия в растворах. Жидкие кристаллы. Кристаллическое и аморфное состояние. Типы кристаллических решеток, дефекты структуры. Свойства веществ с ионной, атомной, молекулярной, металлической решетками.

Основные понятия, предмет химии координационных соединений. Классы комплексных соединений. Способность элементов периодической сис-

темы выступать в качестве комплексообразователей и донорных атомов лигандов. Рассмотрение химической связи в комплексных соединениях (электростатический подход, метод валентных схем, метод МО, элементы теории кристаллического поля). Применение теории кристаллического поля для объяснения изменения энтальпии образования в ряду однотипных комплексов, для объяснения цветности и магнитных свойств.

Термодинамическая устойчивость комплексов в растворах. Хелатный эффект.

Изомерия (геометрическая, оптическая) комплексного иона. Эффект трансвлияния.

Реакции замещения во внутренней сфере комплексов. Инертные и лабильные комплексы.

## **VI. Литература к курсу общей химии**

1. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии: В 2 т. СПб.: Лань, 2003. Т. 1. 656 с.; Т. 2. 687 с.
2. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
3. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия: В 2 ч. М.: Изд-во МГУ, 1991, 1994. Ч. 1. 476 с.; Ч. 2. 623 с.
4. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 640 с.
5. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.
6. **Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.
7. **Угай Я.А.** Общая химия. М.: Высшая школа, 1984. 440 с.
8. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
9. **Общая химия** / Под ред. Е.М. Соколовской, Л.С. Гузея. М.: МГУ, 1989. 640 с.
10. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982. Т. 1. 652 с.; Т. 2. 620 с.
11. **Зайцев О.С.** Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. 295 с.
12. **Анораганикум:** В 2 т. / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. Т. 1. 668 с.; Т. 2. 632 с.

13. **Полторак О.М., Ковба Л.М.** Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984. 288 с.
14. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук: В 2 ч. М.: Мир, 1983. Ч. 1. 447с.; Ч. 2. 520 с.
15. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. 361 с.
16. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия: В 3 т. М.: Мир, 1975. Т. 1. 548 с.; Т. 2. 478 с.; Т. 3. 446 с.
17. **Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С.** Физическая химия. М.: Высшая школа, 1990. 415 с.
18. **Слейбо У., Персонс Т.** Общая химия. М.: Мир, 1979. 550 с.
19. **Фримантл М.** Химия в действии: В 2 ч. М.: Мир, 1998. Ч. 1. 528 с.; Ч. 2. 620 с.
20. **Басоло Ф., Джонсон Р.** Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966. 196 с.
21. **Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.** Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
22. **Скорик Н.А., Кумок В.Н.** Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1975. 207 с.
23. **Зайцев О.С.** Исследовательский практикум по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1994. 480 с.
24. **Васильева З.Г., Грановская А.А., Макарычева Е.П. и др.** Лабораторный практикум по общей химии. Полумикрометод. М.: Химия, 1971. 308 с.
25. **Хомченко Г.П.** Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. М.: Высшая школа, 1980. 335 с.
26. **Абкин Г.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
27. **Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И.** Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Минск: Изд-во БГУ, 1978. 352 с.
28. **Айлетт Б., Смит Б.** Задачи и упражнения по неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1967. 223 с.
29. **Зайцев О.С.** Познавательные задачи по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1982. 182 с.
30. **Глинка Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1988. 271 с.
31. **Витинг Л.М., Резницкий Л.А.** Задачи и упражнения по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1995. 218 с.

32. **Практикум по общей химии** / Под ред. Е.М. Соколовской, О.С. Зайцева. М.: Изд-во МГУ, 1981. 400 с.
33. **Гольбрайх З.В., Маслов Е.И.** Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высшая школа, 1997. 384 с.
34. **Практикум по неорганической химии** / Под ред. В.И. Спицына. М.: Изд-во МГУ, 1984. 296 с.
35. **Хаускрофт К., Констебл Э.** Современный курс общей химии: В 2 т. М.: Мир, 2002. Т. 1. 539 с.; Т. 2. 528 с.
36. **Хаускрофт К., Констебл Э.** Современный курс общей химии: Задачник. М.: Мир, 2002. 250 с.
37. **Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.** Основы теоретической химии. М.: Академия, 2004. 346 с.
38. **Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.** Теоретическая химия. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2001. 425 с.
39. **Неорганическая химия:** В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Академия, 2004. Т. 1. 240 с.; Т. 2. 368 с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### *Приложение 1*

**Растворимость некоторых солей (мас. % в расчете  
на безводную соль) в зависимости от температуры**

Формула соли	Температура, °C								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	23,8	25,1	26,6	28,8	31,4	34,3	37,1	42,2	47,1
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	37,4	36,0	34,7	—	33,2	—	32,7	32,5	29,7
$\text{CuSO}_4$	12,9	14,8	17,2	20,0	22,8	25,1	28,1	34,9	42,4
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	3,1	4,4	5,7	9,2	12,0	—	26,7	—	71,4
$\text{KCl}$	22,2	23,8	—	27,2	28,7	30,1	31,3	33,8	36,0
$\text{KClO}_3$	3,2	4,8	6,8	—	12,7	—	20,6	28,4	36,0
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4,4	7,5	11,1	15,4	20,6	25,9	31,2	41,1	50,5
$\text{KNO}_3$	11,6	17,7	25,1	31,5	39,1	46,2	52,5	62,8	71,1
$\text{K}_2\text{SO}_4$	6,9	8,5	10,1	11,5	13,1	14,2	15,4	17,6	19,4
$\text{NH}_4\text{Cl}$	23,0	25,0	27,1	29,3	31,4	33,5	35,6	39,6	43,6
$\text{NaCl}$	26,2	26,3	26,4	26,5	26,8	27,0	27,1	27,7	28,4
$\text{NaNO}_2$	41,9	43,8	45,8	47,8	49,6	51,0	52,9	57,0	62,0
$\text{NaNO}_3$	42,2	44,6	46,8	49,0	51,2	53,3	55,5	59,7	64,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,	4,5	8,2	16,1	28,8	32,5	31,9	—	—	29,9
состав осадка	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2\text{SO}_4$				

## Приложение 2

## Термодинамические константы некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/ моль	$S_{298}^0$ , Дж/ моль· град	Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/ моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/ моль	$S_{298}^0$ , Дж/ моль· град
1	2	3	4	1	2	3	4
AgBr (т)	-100,3	-97,3	107,2	Ba (т)	0	0	67,0
AgCl (т)	-127,2	-109,9	96,2	BaCO <sub>3</sub> (т)	-1217,1	-1137,2	113,0
AgI (т)	-61,9	-66,4	115,5	BaO (т)	-553,9	-525,4	70,5
				Ba(OH) <sub>2</sub> (т)	-945,4	-855,4	100,5
Al (т)	0	0	28,4	BaSO <sub>4</sub> (т)	-1474,2	-1363,2	132,3
Al <sup>3+</sup> (р)	-530,0	-490,5	-301,0				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1676,8	-1583,3	50,95	BeO (т)	-598,0	-582,0	14,1
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (т)	-723,4	-492,5	96,0	BeCO <sub>3</sub> (т)	-982,0	-944,7	67,3
				BeSO <sub>4</sub> (т)	-1197,0	-1088,0	90,0
B (т)	0	0	5,8				
BCl <sub>3</sub> (ж)	-427,2	-387,2	206,0	Br <sup>-</sup> (р)	-131,2	-107,1	83,3
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	38,5	89,6	232,0	Br <sub>2</sub> (г)	-30,9	3,1	245,5
B <sub>3</sub> H <sub>9</sub> (г)	62,8	166,0	275,6	Br <sub>2</sub> (ж)	0	0	152,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1273,8	-1193,7	54,0	HBr (г)	-36,1	53,4	198,7
HBO <sub>2</sub> (т)	-795,0	-736,1	240,2				
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (т)	-1094,9	-951,8	88,8	I <sup>-</sup> (р)	-55,9	-51,7	109,4
C (алмаз, т)	1,828	2,834	2,57	I <sub>2</sub> (г)	62,3	19,2	260,6
C (графит, т)	0	0	5,74	I <sub>2</sub> (т)	0	0	116,5
CH <sub>4</sub> (г)	-74,86	-50,85	186,44	HI (г)	26,57	1,78	206,48
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	218,2	—	200,6	HI (р)	-55,2	-51,5	111,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,7	—	229,1				
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,03	124,5	172,8	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т)	-1146,1	-1059,8	156,32
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	82,8	—	264,6	KCl (т)	-439,5	-408,0	82,56
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-277,63	-174,8	161,0	KF (т)	-567,4	-537,7	66,6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (т)	-1280,0	—	—	KOH (т)	-425,8	-380,2	79,32
CO (г)	-110,6	-137,2	197,7				
CO <sub>2</sub> (г)	-393,8	-394,6	213,8	LiCl (т)	-408,3	-384,0	59,3
				LiOH (т)	-487,2	-442,2	42,8
CaCO <sub>3</sub> (кальцит, т)	-1207,7	-1129,6	91,6	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т)	-1215,6	-1132,4	90,4
CaH <sub>2</sub> (т)	-188,7	-149,8	42,0				
CaO (т)	-635,0	-603,6	39,7	MgCO <sub>3</sub> (т)	-1113,0	-1029,3	65,7
				MgO (т)	-601,8	-569,6	26,9
Cl (г)	121,3	105,3	165,1	Mg(OH) <sub>2</sub> (т)	-924,7	-833,7	63,14
Cl <sup>-</sup> (р)	-167,2	-131,4	56,6				
Cl <sub>2</sub> (г)	0	0	222,9	N <sub>2</sub> (г)	0	0	199,9
NHCl (г)	-92,4	-94,5	186,9	NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	-16,7	192,6

Продолжение прил. 2

1	2	3	4	1	2	3	4
HCl (p)	-166,9	-131,2	56,5	NH <sub>4</sub> Cl (т)	-314,4	-204,3	95,9
				NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (т)	-365,4	-183,9	151,1
CrO <sub>3</sub> (т)	-590,8	-513,8	72,3	NO (г)	90,31	80,6	210,7
				NO <sub>2</sub> (г)	33,0	51,5	240,2
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (p)	-882,2	-729,9	54,0	N <sub>2</sub> O (г)	82,1	104,2	220,0
Cr(OH) <sub>3</sub> (т)	-995,0	-846,8	95,4	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г)	83,3	140,6	307,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1141,3	-1059,7	81,2	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж)	19,05	98,0	209,3
				N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т)	42,7	114,2	178,4
CuBr <sub>2</sub> (т)	-143,0	-131,1	146,0	HNO <sub>2</sub> (p)	-119,2	-55,6	152,7
CuCl <sub>2</sub> (т)	-215,7	-171,5	108,2	HNO <sub>3</sub> (г)	-135,1	-74,8	266,9
CuI (т)	-68,0	-69,7	96,7	HNO <sub>3</sub> (ж)	-174,3	-80,9	155,7
CuO (т)	-162,1	-129,5	42,73				
F <sub>2</sub> (г)	0	0	202,9	Na (т)	0	0	51,45
HF (г)	-270,9	-272,99	173,8	Na <sup>+</sup> (p)	-239,9	-262,13	58,91
				NaCl (г)	—	201,3	229,7
Fe (т)	0	0	27,2	NaCl (т)	-411,1	-384,0	72,12
FeO (т)	-265,0	-244,5	60,8	NaOH (т)	-425,6	-380,7	64,4
Fe(OH) <sub>2</sub> (т)	-562,1	-480,1	88,0	NaOH (p)	-470,0	-419,2	48,1
Fe(OH) <sub>3</sub> (т)	-827,2	-700,1	105,0	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (т)	-1090,0	-1002,0	146,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-822,7	-740,8	87,5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (т)	-1384,6	-1266,8	149,5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (т)	-1117,9	-1014,8	146,3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O (т)	-4324,6	-3640,0	585,7
				Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O (т)	-2602,4	-1043,0	—
H (г)	217,98	203,3	114,6	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (т)	-3276,6	-3081,6	189,5
H <sup>+</sup> (г)	1536,2	1516,99	108,8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (т)	-1137,5	-1047,5	136,4
H <sup>+</sup> (p)	0	0	0	Na <sub>2</sub> O (т)	-510,8	-376,1	72,4
H <sub>2</sub> (г)	0	0	130,7				
				Sn (т, белое)	0	0	51,6
Hg (ж)	0	0	75,9	Sn (т, серое)	-2,1	-0,13	44,2
HgO (т)	-90,9	-58,6	70,29	SnCl <sub>4</sub> (ж)	-529,2	-458,1	259,0
HgS (т)	-59,0	-56,9	105,4	SnO (т)	-286,2	-258,1	56,0
				SnO <sub>2</sub> (т)	-581,2	-520,2	52,0
Ni(OH) <sub>2</sub> (т)	-543,5	-458,4	79,9				
О (г)	246,8	231,8	160,9	Te (т)	—	0	49,5
О <sub>2</sub> (г)	0	0	205,0	Te (г)	191,7	152,0	182,4
О <sub>3</sub> (г)	142,3	162,7	238,8	TeO <sub>2</sub> (т)	-322,6	-270,2	798,0
ОН (p)	-230,2	-157,4	-10,8	H <sub>2</sub> Te (г)	—	85,1	228,8
H <sub>2</sub> O (г)	-241,98	-228,8	188,9				
H <sub>2</sub> O (ж)	-286,0	-237,4	70,0	TiCl <sub>4</sub> (ж)	-804,6	-737,7	252,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,9	-120,5	109,6	TiI <sub>4</sub> (г)	-284,5	-381,9	433,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (p)	-191,4	-133,8	142,4	TiO <sub>2</sub> (т, рутил)	-943,5	-888,2	50,2
				Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1520,5	-1434,1	78,8
Р (т, белый)	0	0	41,1				



## Окончание прил. 2

1	2	3	4	1	2	3	4
P (т, красный)	-17,6	-12,13	22,8	VCl <sub>2</sub> (т)	-460,24	—	—
P <sub>4</sub> (г)	58,9	24,5	279,9	VCl <sub>3</sub> (т)	-582,4	516,5	131,0
PCl <sub>3</sub> (г)	-287,02	-260,5	311,7	VCl <sub>4</sub> (ж)	-695,0	-503,8	235,1
PCl <sub>5</sub> (г)	-374,89	-305,4	364,5	VO (т)	-418	-404,4	38,9
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (т)	-1569,0	—	—	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т)	-1238,0	-1159,0	98,3
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (т)	-2984,0	-2697,8	228,8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (т)	-1573	1428	130,96
PbCl <sub>2</sub> (т)	-360,9	-315,62	136,0				
PbO (т)	219,4	-186,2	66,2	WO <sub>3</sub> (т)	-843	-764,1	75,9
PbO <sub>2</sub> (т)	-276,75	-218,45	71,97	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (т)	-1172,4	-1036,4	117,2
RbCl (т)	-430,6	-405,8	91,6				
RbOH (т)	-413,8	-364,0	79,5	Zn <sup>2+</sup> (р)	-153,74	-147,26	-110,67
				ZnO (т)	-350,8	-320,88	43,67
S (г)	-273,0	232,4	167,7	Zn(OH) <sub>2</sub> (т)	—	-554,79	76,15
S (т, монокл.)	0,38	0,188	32,6				
S (т, ромб.)	0	0	31,9				
S <sup>2-</sup> (р)	0	92,5	-14,5				
SO <sub>2</sub> (г)	-297,2	-300,41	248,2				
SO <sub>2</sub> (т)	-331,1	—	—				
SO <sub>3</sub> (г)	-376,2	-370	256,4				
SO <sub>3</sub> (ж)	-439,2	-362,0	95,5				
SO <sub>3</sub> (т)	-454,5	-368,6	52,3				
H <sub>2</sub> S (г)	-20,9	-33,0	193,2				
Se (т)	0	0	42,2				
Se (г)	—	187,6	176,6				
SeO <sub>2</sub> (т)	-225,7	-171,6	66,7				
H <sub>2</sub> Se (г)	—	19,7	218,8				
Si (т)	0	0	18,8				
SiCl <sub>4</sub> (ж)	664,8	-598,3	252,6				
SiF <sub>4</sub> (г)	-1616,0	-1573,6	282,2				
SiH <sub>4</sub> (г)	30,6	53,2	204,7				
SiO <sub>2</sub> (т, кварц)	-911,6	-857,2	41,9				
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	71,5	126,0	274,5				
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (т)	-1189,1	-1019,1	—				

Приложение 3

Значения электроотрицательностей элементов по Полингу

<b>H</b> 2,1																
<b>Li</b> 1,0	<b>Be</b> 1,5											<b>B</b> 2,0	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3,0	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4,0
<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,2											<b>Al</b> 1,5	<b>Si</b> 1,8	<b>P</b> 2,1	<b>S</b> 2,5	<b>Cl</b> 3,0
<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 1,0	<b>Sc</b> 1,3	<b>Ti</b> 1,5	<b>V</b> 1,6	<b>Cr</b> 1,6	<b>Mn</b> 1,5	<b>Fe</b> 1,8	<b>Co</b> 1,9	<b>Ni</b> 1,9	<b>Cu</b> 1,9	<b>Zn</b> 1,6	<b>Ga</b> 1,6	<b>Ge</b> 1,8	<b>As</b> 2,0	<b>Se</b> 2,4	<b>Br</b> 2,8
<b>Rb</b> 0,8	<b>Sr</b> 1,0	<b>Y</b> 1,2	<b>Zr</b> 1,4	<b>Nb</b> 1,6	<b>Mo</b> 1,8	<b>Tc</b> 1,9	<b>Ru</b> 2,2	<b>Rh</b> 2,2	<b>Pd</b> 2,2	<b>Ag</b> 1,9	<b>Cd</b> 1,7	<b>In</b> 1,7	<b>Sn</b> 1,8	<b>Sb</b> 1,9	<b>Te</b> 2,1	<b>I</b> 2,5
<b>Cs</b> 0,7	<b>Ba</b> 0,9	<b>La</b> 1,0	<b>Hf</b> 1,3	<b>Ta</b> 1,5	<b>W</b> 1,7	<b>Re</b> 1,9	<b>Os</b> 2,2	<b>Ir</b> 2,2	<b>Pt</b> 2,2	<b>Au</b> 2,4	<b>Hg</b> 1,9	<b>Tl</b> 1,8	<b>Pb</b> 1,9	<b>Bi</b> 1,9	<b>Po</b> 2,0	<b>At</b> 2,2

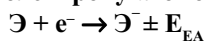
Приложение 4

Энергия диссоциации ( $E_d$ ) и межъядерное расстояние ( $d$ )  
двухатомных молекул

Молекула	$E_d$ , кДж/моль	$d$ , Å	Молекула	$E_d$ , кДж/моль	$d$ , Å
Ag <sub>2</sub>	161,0	2,50	HCl	431,6	1,27
Al <sub>2</sub>	172,0	2,47	HF	565,7	0,92
B <sub>2</sub>	276,0	1,59	HI	298,3	1,61
Br <sub>2</sub>	190,1	1,28	I <sub>2</sub>	148,8	2,67
C <sub>2</sub>	605,0	1,24	K <sub>2</sub>	53,6	3,92
CO	1070,3	1,28	Li <sub>2</sub>	99,0	2,67
Cl <sub>2</sub>	243,4	1,99	N <sub>2</sub>	945,4	1,0978
Cs <sub>2</sub>	38,0	4,58	NO	631,6	1,15
Cu <sub>2</sub>	197,0	2,22	Na <sub>2</sub>	71,1	3,08
F <sub>2</sub>	158,0	1,42	O <sub>2</sub>	498,3	1,207
H <sub>2</sub>	435,9	0,74	S <sub>2</sub>	425,5	1,89
HBr	362,5	1,41	Se <sub>2</sub>	305,2	2,16

Приложение 5

Сродство к электрону атомов элементов



( $E_{\text{EA}}$  – электронное сродство, electron affinity, кДж/моль)

<b>H</b> –67,4						
<b>Li</b> –57,0	<b>Be</b> +18,4	<b>B</b> –31,8	<b>C</b> –119,7	<b>N</b> –4,6	<b>O</b> –141,8	<b>F</b> –349,4
<b>Na</b> –52,7	<b>Mg</b> 0,0	<b>Al</b> –50,2	<b>Si</b> –138,1	<b>P</b> –75,3	<b>S</b> –199,6	<b>Cl</b> –356,1
<b>K</b> –48,0					<b>Se</b> –195	<b>Br</b> –333,0
					<b>Te</b> –190	<b>I</b> –304,2

Приложение 6

**Плотность и состав водных растворов  
кислот и оснований при 18°C**

Содержание вещества в растворе, % (мас.)	Плотность, г/см <sup>3</sup>					
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	KOH	NaOH	NH <sub>3</sub>
1	2	3	4	5	6	7
4	1,027	1,022	1,019	1,133	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,328	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
64	1,547	1,394				
68	1,594	1,412				
72	1,460	1,429				
76	1,687	1,445				
80	1,732	1,460				
84	1,776	1,474				
86	1,793	1,480				
88	1,808	1,486				

**Окончание прил. 6**

1	2	3	4	5	6	7
90	1,819	1,491				
92	1,830	1,496				
94	1,837	1,500				
96	1,840	1,504				
98	1,841	1,510				
100	1,848	1,522				

## Приложение 7

**Ступенчатые константы диссоциации  $K_i$  ( $i$  – степень диссоциации)  
слабых электролитов**

Электролит	Формула	Уравнение диссоциации	$K_i$	$pK_i = -\lg K_i$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Аммония гидроксид	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	
Борная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{B(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B(OH)}_4^- + \text{H}^+$	$6,75 \cdot 10^{-10}$	9,24
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Иодноватая кислота	$\text{HIO}_3$	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Кремниевая кислота	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	
		$\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	
Мышьяковая кислота	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$6,46 \cdot 10^{-3}$	2,19
		$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HASO}_4^{2-}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	6,94
		$\text{HASO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$3,16 \cdot 10^{-12}$	11,50
Пероксид водорода	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Роданистоводородная кислота	$\text{HSCN}$	$\text{HSCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SCN}^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,87
		$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,27
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
		$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,08 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,48 \cdot 10^{-13}$	12,33
Фтористоводородная кислота	$\text{HF}$	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Хлорноватистая кислота	$\text{HClO}$	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,50
Хромовая кислота	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,67
		$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Цианистоводородная кислота	$\text{HCN}$	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	9,19
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
		$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19

Приложение 8

Произведение растворимости (ПР) малорастворимых в воде электролитов

Формула	$t, ^\circ\text{C}$	ПР	Формула	$t, ^\circ\text{C}$	ПР
Галогениды			Сульфаты		
AgCl	25	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	$7,7 \cdot 10^{-5}$
AgBr	25	$7,7 \cdot 10^{-13}$	BaSO <sub>4</sub>	25	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	25	$6,3 \cdot 10^{-5}$
CaF <sub>2</sub>	25	$3,9 \cdot 10^{-11}$	PbSO <sub>4</sub>	25	$2,2 \cdot 10^{-8}$
PbCl <sub>2</sub>	25	$2,4 \cdot 10^{-4}$	SrSO <sub>4</sub>	25	$2,8 \cdot 10^{-7}$
PbI <sub>2</sub>	25	$8,7 \cdot 10^{-9}$	Сульфиды		
Гидроксиды			Ag <sub>2</sub> S	25	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Al(OH) <sub>3</sub>	25	$1,9 \cdot 10^{-33}$	CdS	18	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	25	$5,5 \cdot 10^{-6}$	CuS	25	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	17	$5,4 \cdot 10^{-31}$	FeS	25	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	18	$3,8 \cdot 10^{-38}$	HgS	18	$4,0 \cdot 10^{-33}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	18	$4,8 \cdot 10^{-16}$	MnS	18	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Mg(OH) <sub>2</sub>	25	$5,0 \cdot 10^{-12}$	PbS	18	$1,1 \cdot 10^{-29}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	18	$4,0 \cdot 10^{-14}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18	$2,0 \cdot 10^{-93}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	20	$1,35 \cdot 10^{-17}$	ZnS	25	$1,3 \cdot 10^{-23}$
Карбонаты			Фосфаты		
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	$1,8 \cdot 10^{-18}$
BaCO <sub>3</sub>	25	$8,1 \cdot 10^{-9}$	AlPO <sub>4</sub>		$5,8 \cdot 10^{-19}$
CaCO <sub>3</sub>	25	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	25	$3,5 \cdot 10^{-33}$
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	$4,0 \cdot 10^{-3}$	CaHPO <sub>4</sub>	25	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$
MgCO <sub>3</sub>	25	$1,0 \cdot 10^{-5}$	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	25	$2,5 \cdot 10^{-13}$
SrCO <sub>3</sub>	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$	Хроматы		
Оксалаты			Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	25	$9,0 \cdot 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	$1,1 \cdot 10^{-11}$	BaCrO <sub>4</sub>	25	$2,4 \cdot 10^{-10}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	$1,2 \cdot 10^{-7}$	CaCrO <sub>4</sub>	18	$7,1 \cdot 10^{-4}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25	$2,6 \cdot 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	25	$1,8 \cdot 10^{-14}$
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18	$8,6 \cdot 10^{-5}$	SrCrO <sub>4</sub>	25	$3,5 \cdot 10^{-5}$
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18	$5,6 \cdot 10^{-8}$			



Приложение 9

Общие константы нестойкости комплексных ионов

Комплекс	$K_{\text{нест}}$	pK
1	2	3
Аммиачные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	7,03
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	5,11
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	32,51
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,16 \cdot 10^{-14}$	13,33
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	9,46
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	8,72
Бромидные комплексы		
$[\text{AgBr}_2]^-$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	7,34
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	3,70
$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,29 \cdot 10^{-22}$	21,64
Гидроксокомплексы		
$[\text{Ag}(\text{OH})]^0$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
$[\text{Ba}(\text{OH})]^+$	0,23	0,64
$[\text{Be}(\text{OH})]^+$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	7,50
$[\text{Bi}(\text{OH})]^{2+}$	$3,8 \cdot 10^{-13}$	12,42
$[\text{Ca}(\text{OH})]^+$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
$[\text{Cd}(\text{OH})]^+$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00
$[\text{Co}(\text{OH})]^+$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
$[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
$[\text{Cu}(\text{OH})]^+$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
$[\text{Fe}(\text{OH})]^+$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,9
$[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$	11,81
$[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,60
$[\text{Hg}(\text{OH})]^+$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,30
$[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
$[\text{Li}(\text{OH})]$	0,66	0,18
$[\text{Lu}(\text{OH})]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7,40
$[\text{Mg}(\text{OH})]^+$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
$[\text{Mn}(\text{OH})]^+$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
$[\text{Ni}(\text{OH})]^+$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60
$[\text{Pb}(\text{OH})]^+$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	6,22
$[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	9,12
$[\text{Sn}(\text{OH})]^+$	$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,30
$[\text{Sr}(\text{OH})]^+$	0,15	0,82
$[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,70
$[\text{V}(\text{OH})]^{2+}$	$8,3 \cdot 10^{-12}$	11,08

Окончание прил. 9

1	2	3
Гидроксокомплексы		
$[\text{Zn}(\text{OH})]^{+}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	15,44
$[\text{Zn}(\text{OH})_3]^{-}$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	14,37
$[\text{Zr}(\text{OH})]^{3+}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	13,78
Иодидные комплексы		
$[\text{AgI}_2]^{-}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	11,74
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$	29,85
$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	4,5
Роданидные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^{-}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	9,8
$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$6,29 \cdot 10^{-3}$	2,2
$[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{-}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	4,5
$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	3,2
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	22,0
Тиосульфатные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	13,6
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	12,2
Фторидные комплексы		
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,1 \cdot 10^{-21}$	20,7
$[\text{FeF}_4]^{-}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,7
Хлоридные комплексы		
$[\text{AgCl}]^0$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	2,69
$[\text{AgCl}_2]^{1-}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,9
$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	15,07
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	0,15	0,82
Цианидные комплексы		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	19,85
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	37,0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-44}$	44,0
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,09 \cdot 10^{-42}$	41,51
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-31}$	31,0
Этилендиаминные комплексы		
$[\text{CoEn}_3]^{2+}$	$1,09 \cdot 10^{-14}$	13,96
$[\text{CoEn}_3]^{3+}$	$2,04 \cdot 10^{-49}$	48,69
$[\text{NiEn}_3]^{2+}$	$7,8 \cdot 10^{-20}$	19,11

## Приложение 10

## Стандартные электродные потенциалы в водном растворе (25°C)

Элемент	Полуреакция восстановления	$E^0$ , В
1	2	3
Ag	$\text{AgCl(т)} + e^- = \text{Ag(т)} + \text{Cl}^-$ $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0,222 +0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,50
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
Br	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$ $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,61 +1,09 +1,52 +1,59
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,40
Cl	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,63 +1,36 +1,38 +1,45 +1,47 +1,49
Co	$\text{Co(OH)}_3 + e^- = \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$ $\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$ $\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	+0,17 +1,81 -0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,74 -0,13 +1,33
Cs	$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,92
Cu	$\text{CuCl} + e^- = \text{Cu} + \text{Cl}^-$ $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,14 +0,15 +0,34
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	+2,87
Fe	$\text{Fe(OH)}_3 + e^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	-0,56 -0,44 -0,037 +0,77
H	$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$ $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	-2,25 0,00

Продолжение прил. 10

1	2	3
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$ $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$ $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,788 +0,85 +0,92
I	$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I} + 6\text{OH}^-$ $\text{I}_2(\text{r}) + 2e^- = 2\text{I}^-$ $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,21 +0,26 +0,54 +1,19
K	$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,92
Li	$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,04
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,37
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$ $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$ $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,18 +0,56 +0,60 +1,23 +1,51 +2,26
N	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-3,04 +0,78 +0,86 +0,94 +1,00
Na	$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,71
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
O	$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2e^- = \text{H}_2(\text{r}) + 2\text{OH}^-(\text{p})$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,83 +0,40 +0,68 +1,23 +1,77 +2,07
P	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,89 -0,51 -0,28
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$ $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,13 +1,45

Окончание прил. 10

1	2	3
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	+0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Se	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,92
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
V	$\text{V}^{3+} + e^- = \text{V}^{2+}$	-0,26
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{V}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
	$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,96
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76

Приложение 11

Атомные радиусы:

(металлические ( $r_{\text{мет}}$ ) – для металлических структур с к.ч. = 12;

ковалентные ( $r_{\text{ков}}$ ) – радиусы атомов в ковалентных молекулах)

Атом	$r_{\text{мет}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ков}}, \text{\AA}$	Атом	$r_{\text{мет}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ков}}, \text{\AA}$
H	–	0,3	He	–	1,22
Li	1,55	–	Ne	–	1,60
Na	1,89	–	Ar	–	1,92
K	2,36	–	Kr	–	1,98
Rb	2,48	–	Xe	–	2,18
Cs	2,68	–	Rn	–	2,20
Fr	2,80	–	Cu	1,28	–
Be	1,13	–	Ag	1,44	–
Mg	1,60	–	Au	1,44	–
Ca	1,97	–	Zn	1,39	–
Sr	2,15	–	Cd	1,56	–
Ba	2,21	–	Hg	1,60	–
Ra	2,35	–	Sc	1,64	–
B	0,91	0,88	Y	1,81	–
Al	1,43	1,26	La	1,87	–
Ga	1,39	1,27	Lu	1,74	–
In	1,66	1,44	Ti	1,46	–
Tl	1,71	1,47	Zr	1,60	–
C	–	0,77	Hf	1,59	–
Si	1,34	1,17	V	1,34	–
Ge	1,39	1,22	Nb	1,45	–
Sn	1,58	1,40	Ta	1,46	–
Pb	1,75	–	Cr	1,27	–
N	0,71	0,70	Mo	1,39	–
P	1,30	1,10	W	1,40	–
As	1,48	1,18	Mn	1,30	–
Sb	1,61	1,36	Tc	1,36	–
Bi	1,82	1,46	Re	1,37	–
O	–	0,66	Fe	1,26	–
S	–	1,04	Ru	1,34	–
Se	1,60	1,14	Os	1,35	–
Te	1,70	1,32	Co	1,25	–
Po	1,70	–	Rh	1,34	–
F	–	0,64	Ir	1,35	–
Cl	–	0,99	Ni	1,24	–
Br	–	1,14	Pd	1,37	–
I	–	1,33	Pt	1,38	–

**Приложение 12**

**Последовательные энергии ионизации атомов элементов (кДж/моль)**

Элемент	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$
1	2	3	4	5	6
H	1312	—	—	—	—
He	2372	5250	—	—	—
Li	520	7298	1185	—	—
Be	899	1757	14848	21006	—
B	801	2427	3660	25025	32826
C	1086	2353	4620	6222	37829
N	1402	2856	4578	7475	9445
O	1314	3388	5300	7469	10986
F	1681	3374	6041	8407	11022
Na	496	4562	6912	9543	13352
Mg	738	1451	7733	10540	13629
Al	578	1817	2745	11577	14831
Si	786	1577	3231	4355	16091
P	1012	1903	2912	4956	6274
S	1000	2251	3361	4564	7012
Cl	1251	2297	3822	5158	6542
K	419	3051	4411	5877	7975
Ca	590	1145	4912	6474	8144
Sc	631	1235	2389	7089	8844
Ti	658	1310	2652	4175	9573
V	650	1413	2828	4507	6294
Cr	653	1592	2987	4737	6686
Mn	717	1509	3248	4940	6985
Fe	759	1561	2957	5287	7236
Co	758	1646	3232	4950	7671
Ni	737	1753	3393	5297	7285
Cu	745	1958	3554	5326	7709
Zn	906	1733	3833	5731	7970
Ge	762	1537	3302	4410	9021
As	947	1798	2735	4837	6043
Se	941	2045	2974	4143	6590
Br	1140	2103	3473	4564	5760

Окончание прил. 12

1	2	3	4	5	6
Rb	403	2632	3859	5075	6850
Sr	549	1064	4207	5500	6908
Y	616	1181	1980	5963	7429
Zr	660	1267	2218	3313	7863
Nb	664	1382	2416	3695	4877
Mo	685	1558	2621	4477	5905
Ag	731	2073	3361	—	—
Cd	868	1631	3616	—	—
Sn	709	1412	2943	3930	6974
Sb	834	1595	2441	4265	5403
Te	869	1795	2698	3609	5668
I	1008	1846	3184	—	—
Cs	376	2422	—	—	—
Ba	503	965	—	—	—
La	538	1067	1850	4819	—
Hf	642	1438	2248	3216	—
Ta	761	1560	—	—	—
W	770	1710	—	—	—
Au	890	1978	—	—	—
Hg	1007	1810	3300	—	—
Tl	589	1971	2878	—	—
Pb	716	1450	3081	4083	6638
Bi	703	1610	2466	4371	5403
Po	813	—	—	—	—



Приложение 13

Ионные радиусы по Гольдшмидту ( $\text{\AA}$ ), отнесенные к к.ч. = 6

Ион	$r_{\text{и}}$	Ион	$r_{\text{и}}$	Ион	$r_{\text{и}}$
$\text{H}^-$	1,51	$\text{Mn}^{2+}$	0,91	$\text{C}^{4+}$	~0,2
$\text{F}^-$	1,33	$\text{Fe}^{2+}$	0,83	$\text{Si}^{4+}$	0,39
$\text{Br}^-$	1,96	$\text{Co}^{2+}$	0,82	$\text{Ti}^{4+}$	0,64
$\text{I}^-$	2,20	$\text{Ni}^{2+}$	0,78	$\text{Zr}^{4+}$	0,87
$\text{Li}^+$	0,78	$\text{Pb}^{2+}$	1,32	$\text{Ce}^{4+}$	1,02
$\text{Na}^+$	0,98	$\text{V}^{2+}$	0,72	$\text{Ge}^{4+}$	0,44
$\text{K}^+$	1,33	$\text{Cr}^{2+}$	~0,83	$\text{Sn}^{4+}$	0,74
$\text{Rb}^+$	1,49	$\text{Eu}^{2+}$	1,24	$\text{Pb}^{4+}$	0,84
$\text{Cs}^+$	1,65	$\text{Al}^{3+}$	0,57	$\text{Mn}^{4+}$	0,52
$\text{NH}_4^+$	1,43	$\text{Sc}^{3+}$	0,83	$\text{Th}^{4+}$	1,10
$\text{Tl}^+$	1,49	$\text{Y}^{3+}$	1,06	$\text{N}^{5+}$	~0,15
$\text{Cu}^+$	0,98	$\text{La}^{3+}$	1,22	$\text{P}^{5+}$	~0,35
$\text{Ag}^+$	1,13	$\text{Ga}^{3+}$	0,62	$\text{V}^{5+}$	~0,40
$\text{Be}^{2+}$	0,34	$\text{In}^{3+}$	0,92	$\text{Nb}^{5+}$	0,69
$\text{Mg}^{2+}$	0,78	$\text{Tl}^{3+}$	1,05	$\text{S}^{6+}$	0,30
$\text{Ca}^{2+}$	1,06	$\text{Ti}^{3+}$	0,69	$\text{Se}^{6+}$	~0,35
$\text{Sr}^{2+}$	1,27	$\text{V}^{3+}$	0,65	$\text{Cr}^{6+}$	~0,35
$\text{Ba}^{2+}$	1,43	$\text{Co}^{3+}$	0,64	$\text{O}^{2-}$	1,32
$\text{Zn}^{2+}$	0,83	$\text{Mn}^{3+}$	0,70	$\text{S}^{2-}$	1,74
$\text{Cd}^{2+}$	1,03	$\text{Fe}^{3+}$	0,67	$\text{Se}^{2-}$	1,91
$\text{Hg}^{2+}$	1,12	$\text{Lu}^{3+}$	0,99	$\text{Te}^{2-}$	2,11

Приложение 14

Температуры плавления, кипения и энтальпия испарения  
(при температуре кипения) некоторых простых веществ

Простое вещество	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$
Ag	961	2177	255,23
As	823	(1227)	67,95
B	2027	3927	539,3
Br <sub>2</sub>	-7,05	58,95	29,94
C (графит)	3827	(5427)	(586)
Ca	850	1492	150,05
Cd	327	765	99,94
Cl <sub>2</sub>	-100,83	-33,45	19,80
F <sub>2</sub>	-223	-187	19,89
Hg	-38,71	356,88	59,19
I <sub>2</sub>	113,65	184,65	41,9
K	63,4	766	77,58
Li	180,7	1331	134,77
Na	97,97	890	89,09
Rb	39	701	69,25
S (ромб.)	122,95	444,7	9,21
Sb	630	1637	67,95
Se	127	685	26,33
Te	450	990	50,7
W	3377	5527	800,0
Xe	-111,75	-107,94	12,64
Zn	419,7	908	115,39

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Некрасов Б.В.** Основы общей химии: В 2 т. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.; Т. 2. 688 с.
2. **Полинг Л.** Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
3. **Дэй К., Селбин Д.** Теоретическая неорганическая химия. М.: Мир, 1976. 567 с.
4. **Спицын В.И., Мартыненко Л.И.** Неорганическая химия: В 2 ч. М.: Изд-во МГУ, 1991. 476 с.
5. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Современная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1969. 223 с.
6. **Кемпбел Дж.** Современная общая химия: В 3 т. М.: Мир, 1975. Т. 1. 548 с.; Т. 2. 478 с.; Т. 3. 446 с.
7. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 640 с.
8. **Карпетьянц М.Х.** Введение в теорию химических процессов. М.: Высшая школа, 1975. 320 с.
9. **Карпетьянц М.Х., Дракин С.И.** Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.
10. **Браун Т., Лемей Г.Ю.** Химия – в центре наук: В 2 ч. М.: Мир, 1983. Т. 1. 447 с.; Т. 2. 520 с.
11. **Барнард А.** Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. 361 с.
12. Анорганикум. Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. 668 с.
13. **Хьюи Дж.** Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. 695 с.
14. **Коттон Ф., Уилкинсон Дж.** Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 677 с.
15. **Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.** Основные законы химии: В 2 т. М.: Мир, 1982. Т. 1. 652 с.; Т. 2. 620 с.
16. **Зайцев О.С.** Химическая термодинамика к курсу общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1973. 295 с.
17. **Басоло Ф., Джонсон Р.** Химия координационных соединений. М.: Мир, 1966. 196 с.
18. **Скорик Н.А., Кумок В.Н.** Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1975. 207 с.
19. **Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А.** Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
20. **Зайцев О.С.** Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. М.: Химия, 1990. 352 с.
21. **Спайс Дж.** Химическая связь и строение. М.: Мир, 1966. 430 с.
22. **Коулсон Ч.** Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.

23. *Грей Г.* Электроны и химическая связь. М.: Мир, 1967. 234 с.
24. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской, Л.С. Гузея. М.: Изд-во МГУ, 1989. 640 с.
25. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. М.: Мир, 1985. 326 с.
26. *Полторак О.М., Ковба Л.М.* Физико-химические основы неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984. 288 с.
27. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982. 319 с.
28. *Полторак О.М.* Основы химической термодинамики и кинетики в курсе неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1972. 165 с.
29. *Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1968. 344 с.
30. *Кудрявцев А.А.* Окислительно-восстановительные реакции. М.: Знание, 1971. 44 с.
31. *Зайцев О.С.* Исследовательский практикум по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1994. 480 с.
32. *Толмачева Т.А., Иванова М.А., Дурдин Я.В., Вдовенко В.М.* Руководство к лабораторным работам по неорганической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1953. 171 с.
33. Руководство к лабораторным работам по общей и неорганической химии / Под ред. Ф.Я. Кульба. Л.: Химия, 1976. 279 с.
34. *Краузер Б., Фримантл М.* Химия: Лабораторный практикум. М.: Химия, 1995. 315 с.
35. Руководство к лабораторным работам по общей химии / Под ред. А.Ф. Богоявленского. М.: Высшая школа, 1972. 190 с.
36. Практикум по неорганической химии / Под ред. В.П. Залманова. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
37. *Ивановский В.М., Шергин Н.П.* Практикум по общей и неорганической химии. М.: Росвузиздат, 1963. 175 с.
38. *Левант Г.Е., Раицын Г.А.* Практикум по общей химии. М.: Высшая школа, 1961. 278 с.
39. *Семишин В.И.* Практикум по общей химии. М.; Л.: ГНТИ, 1948. 313 с.
40. *Лебедева М.И., Исаева Б.И., Анкудинова И.А., Володина Н.А.* Практикум по химии. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1990. 150 с.
41. *Васильева З.Г., Грановская А.А., Макарычева Е.П. и др.* Лабораторный практикум по общей химии. Полумикрометод. М.: Химия, 1971. 308 с.
42. *Фишер Ханс.* Практикум по общей химии. Ч. 1. Общая и неорганическая химия. Новосибирск: Наука, 1996. 386 с.
43. *Пиментел Г., Спратли Р.* Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. 331 с.
44. Практикум по неорганической химии / Под ред. В.И. Спицына. М.: Изд-во МГУ, 1984. 296 с.

45. **Ахметов Н.С., Азизова М.К., Бадыгина Л.И.** Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии. М.: Высшая школа, 1979. 255 с.
46. **Хомченко Г.П.** Практикум по общей и неорганической химии с применением полумикрометода. М.: Высшая школа, 1980. 335 с.
47. **Абкин Г.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
48. **Гольбрайх З.Е.** Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
49. **Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И.** Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. Минск: Изд-во БГУ, 1978. 352 с.
50. **Айлетт Б., Смит Б.** Задачи и упражнения по неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1967. 223 с.
51. **Зайцев О.С.** Познавательные задачи по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1982. 182 с.
52. **Глинка Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1988. 274 с.
53. **Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П.** Неорганическая химия в вопросах. М.: Химия, 1991. 252 с.
54. **Витинг Л.М., Резницкий Л.А.** Задачи и упражнения по общей химии. М.: Изд-во МГУ, 1995. 218 с.
55. **Желиговская Н.Н., Коренев Ю.М.** Неорганическая химия в задачах и вопросах: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1994. 137 с.
56. **Будруджак П.** Задачи по химии. М.: Мир, 1989. 341 с.
57. **Угай Я.А.** Общая химия. М.: Высшая школа, 1984. 440 с.
58. **Угай Я.А.** Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1997. 527 с.
59. **Гольбрайх З.В., Маслов Е.И.** Сборник задач и упражнений по химии. М.: Высшая школа, 1997. 384 с.
60. **Зайцев О.С.** Химия. Современный краткий курс. М.: Агар, 1997. 416 с.
61. **Суворов А.В., Никольский А.Б.** Общая химия. СПб.: Химия, 1997. 623 с.
62. **Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Киприянов Н.А. и др.** Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997. 320 с.

## ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Нумерация задач содержит: номер темы, раздела, подраздела,  
порядковый номер задачи

- |   |   |
|---|---|
| 1.7.2.30. $10 \text{ м}^3$ .  | 3.5.5.14. 1:4.  |
| 2.4.3. $96 \text{ г H}_2\text{O}$ и $162,7 \text{ г KNO}_3$ .                 | 3.5.5.15. $30,016 \text{ г/моль}$ ; $180,1 \text{ г/моль}$ .  |
| 2.4.6. 100%.  | 3.5.5.16. $917 \text{ л}$ .   |
| 2.5.3. $287,5 \text{ мл}$ .   | 3.5.5.17. $44,8 \text{ л}$ ; $20,0$ .   |
| 2.5.4. $50 \text{ г}$ .   | 3.5.5.18. $46,8 \text{ Å}^3$ .  |
| 2.5.5. $36,24 \text{ г}$ .  | 3.5.5.19. $0,776 \text{ атм (He)}$ ; $0,024 \text{ атм (Xe)}$ .   |
| 3.2.3. $6,94$ .   | 3.5.5.20. $4,0 \text{ (He)}$ .  |
| 3.2.4. $51,99$ .  | 4.2.2. $-30,32 \text{ кДж}$ .   |
| 3.2.5. $\text{N}_2\text{O}_4$ .   | 4.3.1. $0,889$ ; $4,3$ и $7,2 \text{ моль/л}$ .   |
| 3.2.6. $1,86 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ ; $9,1 \cdot 10^{-9} \text{ г}$ .       | 4.3.5. $\text{Моль}^{-2} \cdot \text{л}^2$ ; $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ; безразмерная.            |
| 3.2.7. $0,099 \text{ а.е.м.}$ .   | 4.3.8. $K_p = 4p^3/27$ .  |
| 3.2.8. $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ; $9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ .   | 4.4.5. $-179,2 \text{ кДж}$ .   |
| 3.3.4. $28,06$ .  | 4.4.6. $+1,6 \text{ кДж}$ .   |
| 3.3.5. 5%.  | 4.4.7. $9,8 \text{ кДж/моль}$ .   |
| 3.3.6. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ .                                     | 4.4.10. По $0,417 \text{ моль CO}_2$ , $\text{H}_2$ ; по $0,593 \text{ моль CO}$ , $\text{H}_2\text{O}$ . |
| 3.5.1.3. $12,15$ ; $107,83$ ; $63,53$ .                                       | 4.6.3. $1,38 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ ; $1,19 \cdot 10^{-6}$ .                                      |
| 3.5.1.4. 2 н.   | 4.6.4. В $6,3 \cdot 10^4$ раза.   |
| 3.5.1.5. $32,66 \text{ г/моль}$ ; $29,15 \text{ г/моль}$ .                    | 4.6.9. Скорость увеличится в 8 раз.   |
| 3.5.1.7. $0,0432 \text{ н}$ ; $0,0216 \text{ моль/л}$ ; $1,6 \text{ г}$ .     | 4.7.6. Реакция второго порядка по $\text{NO}_2$ .   |
| 3.5.1.8. $29,35$ .  | 4.7.8. $158 \text{ кДж/моль}$ .   |
| 3.5.3.4. $107,874$ .  | 4.7.10. Не оказывает; скорость увеличит-  |
| 3.5.3.5. $51,99$ .  | ся в 1,4; 2 и 4 раза.   |
| 3.5.3.6. $65,38$ .  | 4.7.13. На $66,45^\circ\text{C}$ .  |
| 3.5.3.7. $183,85$ .   | 4.10.3. $-818,55 \text{ кДж}$ .   |
| 3.5.5.2. $10,01$ .  | 4.10.6. $-233,6 \text{ кДж}$ .  |
| 3.5.5.4. $9,89 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$ .                                   | 4.10.8. $-78,6 \text{ кДж/моль}$ .  |
| 3.5.5.5. $55,8457$ .  | 4.10.9. $-55,6 \text{ кДж/моль}$ .  |
| 3.5.5.6. $\text{CH}_2\text{O}$ ; $60,03$ ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . | 4.10.10. $-94,7 \text{ кДж/моль}$ .   |
| 3.5.5.7. $238,03$ ; три.  | 4.10.14. $1,875 \cdot 10^{-2}$ .  |
| 3.5.5.8. $14,99$ ; $44,96$ .  | 4.10.15. $2,2$ и $2,1 \text{ моль/л}$ .   |
| 3.5.5.9. $207,2$ .  | 4.10.16. $[\text{HI}] = 0,266 \text{ моль/л}$ ; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] =$                           |
| 3.5.5.10. $107,1$ .   | $0,033 \text{ моль/л}$ .  |
| 3.5.5.11. $58,9$ ; $\text{Co}_3\text{S}_4$ .                                  |   |
| 3.5.5.12. $152,09$ .  |   |

- 4.10.18. 13,8 атм.  
 4.10.19. 0,379; 47,01; 8,55; 8,55 моль/л  
 CO; H<sub>2</sub>O; CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub> (15,4%).  
 4.10.20. 0,93 моль.  
 4.10.26. 1,8 с.  
 4.10.27. 2,37 моль/л.  
 4.10.28. В 2,2·10<sup>5</sup> раз.  
 5.2.8. 60,2.  
 5.2.9. 180.  
 5.2.10. -17,3°C.  
 5.2.11. -0,22°C.  
 5.3.2. 55,5 и 29,2 мл 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 5.3.3. 717,7 мл.  
 5.3.5. 1,44 моль/л; 1,49 моль/кг; 2,6 10<sup>-2</sup>.  
 5.3.6. 8,73 моль/л; 15,31 моль/кг; 0,22.  
 5.5.8. 77,8 кДж/моль.  
 5.5.9. 16,33 кДж/моль.  
 5.5.10. 17,5 г KClO<sub>3</sub>.  
 5.8.1. 300 мл.  
 5.8.2. 0,7 моль/л.  
 5.8.3. 0,82 мл.  
 5.8.4. 3,72·10<sup>-4</sup> моль/л.  
 5.8.5. 64,4% N<sub>2</sub> и 35,6% O<sub>2</sub>.  
 5.8.7. 137.  
 5.8.8. 25,1 атм.  
 5.8.9. 467,7 кПа.  
 5.8.11. 8,1 атм.  
 5.8.13. 64500.  
 5.8.14. -0,31°C; 100,087°C.  
 5.8.16. 35800.  
 5.8.17. -3,33°C; 100,93°C.  
 5.8.18. 0,31 моль/л.  
 6.3.1. Осадок выпадает.  
 6.3.2. 1,56·10<sup>-18</sup>.  
 6.3.3. 1,13·10<sup>-19</sup> моль/л.  
 6.3.4. 1,5·10<sup>-6</sup>; 5,8·10<sup>-8</sup>; 2,1·10<sup>-6</sup> моль/л.  
 6.5.3. 6,31·10<sup>-6</sup> моль/л.  
 6.5.10. 4·10<sup>-12</sup>.  
 6.7.3. 1,36·10<sup>-3</sup> моль/л; 2,87; 1,36%.  
 6.7.4. 4,98·10<sup>-4</sup>.  
 6.7.6. В 100 раз.  
 6.7.7. 0,02 моль/л Cu<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.  
 6.7.8. 12,15.  
 6.7.13. 2; 12,3.  
 6.7.20. Да.  
 6.7.21. 1,1·10<sup>-4</sup> моль/л.  
 6.7.23. 1,6·10<sup>-4</sup> моль/л; 4,4·10<sup>-6</sup> моль/л.  
 6.7.27. 47,46 кДж/моль.  
 6.7.28. Да.  
 6.7.29. 1,67·10<sup>-2</sup> г/л CaF<sub>2</sub>.  
 7.2.5. Является.  
 7.2.6. 2·10<sup>31</sup>.  
 7.2.7. 6,02·10<sup>23</sup> ион/моль.  
 7.2.8. 1,02 В; Cl<sub>2</sub> и Cu.  
 7.3.4. Нельзя, ΔG<sup>0</sup><sub>реак</sub> > 0.  
 7.3.5. 161,4 г HCl (140,1 мл) и 32,5 г MnO<sub>2</sub>.  
 7.3.7. 11,86 г.  
 7.5.6. Будет, ΔG<sup>0</sup><sub>реак</sub> < 0.  
 7.5.7. 31,61 и 17,01 г/моль.  
 7.5.8. -343,5 кДж.  
 7.5.12. 3,36 г.  
 7.5.13. 2,68 ч; 35,45 г Cl<sub>2</sub>.  
 7.5.14. Будет, ΔG<sup>0</sup><sub>реак</sub> < 0.  
 7.5.15. -113,9 и -98,4 кДж.  
 7.5.16. ε<sup>0</sup> = +0,23 В.  
 7.5.17. +1,86 В; -350 кДж.  
 7.5.18. 1,6·10<sup>-10</sup>.  
 7.5.19. Ni (анод) восстанавливает ионы Sn<sup>2+</sup>; ε<sup>0</sup> = +0,11 В; ε = +0,17 В.  
 7.5.20. 0,818 В.  
 9.6.1. 0,529 Å , 2,116 Å ; 2,188·10<sup>6</sup>, 1,094·10<sup>6</sup> м·с<sup>-1</sup>.  
 9.6.2. -1312 кДж/моль; 1312 кДж/моль.  
 9.6.5. 3,31 10<sup>-19</sup> Дж.  
 9.6.6. 1,22·10<sup>-10</sup> м; 1,2·10<sup>-34</sup> м.  
 9.11.6. 454 кДж/моль.  
 9.11.7. 0,38 Å .  
 9.16.9. 4987 Å , пурпурная окраска.  
 9.17.2. 1,6·10<sup>14</sup> с<sup>-1</sup>.  
 9.17.4. 3,06·10<sup>-19</sup> Дж.

9.17.14.  $S^{2-}$ : 1,90 и 1,75 Å ;  $Se^{2-}$ : 2,03 и 9.17.20. 76,9%.

1,89 Å . 9.17.21. 0.

9.17.15. 1,2; 1,4; 0,4 Å . 9.17.22. 1,52 D;  $5,05 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

9.17.39. 238 нм.



## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕХНИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....</b>	<b>5</b>
1.1. Правила работы в лаборатории .....	5
1.2. Меры предосторожности при работе .....	6
1.3. Оказание первой помощи при работе в лаборатории .....	7
1.4. Рекомендации к составлению отчета по лабораторной работе .....	7
1.5. Элементы техники лабораторных работ .....	8
1.5.1. Взвешивание .....	8
1.5.2. Нагревание и сушка .....	13
1.5.3. Получение, собирание и хранение газов .....	13
1.6. Определение некоторых физических свойств веществ .....	14
1.6.1. Определение плотности твердых веществ .....	16
1.6.2. Определение температуры плавления веществ .....	16
1.6.3. Определение температуры кипения жидкостей .....	17
1.7. Вопросы, упражнения и литература к коллоквиуму по технике лабораторных работ .....	18
1.7.1. Вопросы к коллоквиуму .....	18
1.7.2. Упражнения к коллоквиуму .....	19
1.7.3. Литература к коллоквиуму .....	21
<b>ТЕМА 2. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ .....</b>	<b>22</b>
2.1. Очистка твердых веществ методом перекристаллизации .....	23
2.2. Очистка веществ методом возгонки .....	28
2.3. Очистка веществ методом перегонки .....	28
2.4. Семинар. <i>Методы очистки веществ</i> .....	30
2.5. Подготовка к лабораторной работе № 1 .....	31
2.6. Лабораторная работа № 1. <i>Очистка медного купороса     перекристаллизацией</i> .....	32
2.7. Дополнительная лабораторная работа .....	37

<b>ТЕМА 3. ОСНОВЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ, НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>39</b>
3.1. Теоретическая часть .....	39
3.1.1. Специфическое понятие химии – <i>моль</i> . «Молярный» метод решения задач .....	40
3.1.2. Понятие химического эквивалента .....	45
3.1.3. Номенклатура неорганических соединений .....	49
3.2. Семинар 1. <i>Основные понятия и законы химии.</i> <i>Методы определения атомных и молекулярных масс</i> .....	51
3.3. Подготовка к лабораторной работе № 2 .....	53
3.4. Лабораторная работа № 2. <i>Определение молекулярной массы</i> <i>углекислого газа</i> .....	54
3.5. Дополнительные лабораторные работы .....	57
3.5.1. Подготовка к лабораторной работе по определению эквивалента металла .....	57
3.5.2. Лабораторная работа. <i>Определение эквивалента металла</i> <i>по реакции вытеснения им водорода</i> .....	58
3.5.3. Подготовка к лабораторной работе по определению атомной массы металла .....	61
3.5.4. Лабораторная работа. <i>Определение атомной массы металла</i> <i>по его теплоемкости</i> .....	61
3.5.5. Задания для самостоятельной работы .....	66
<b>ТЕМА 4. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....</b>	<b>68</b>
4.1. Теоретическая часть .....	68
4.1.1. Тепловые эффекты химических реакций .....	73
4.1.2. Химическая термодинамика о направленности протекания химического процесса .....	79
4.1.3. Химическое равновесие .....	83
4.1.4. Скорость химических реакций .....	89
4.2. Семинар 2. <i>Тепловые эффекты и направленность</i> <i>химических реакций</i> .....	108
4.3. Семинар 3. <i>Химическое равновесие</i> .....	110

4.4. Подготовка к лабораторной работе № 3 .....	113
4.5. Лабораторная работа № 3. <i>Тепловые эффекты растворения веществ. Химическое равновесие</i> .....	114
4.6. Семинар 4. <i>Основы химической кинетики</i> .....	120
4.7. Подготовка к лабораторной работе № 4 .....	123
4.8. Лабораторная работа № 4. <i>Скорость гомогенных химических реакций</i> .....	125
4.9. Дополнительный опыт .....	129
4.10. Задания для самостоятельной работы .....	131

**ТЕМА 5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ .....**

**136**

5.1. Теоретическая часть .....	136
5.1.1. Коллигативные свойства разбавленных растворов .....	136
5.1.2. Растворимость веществ. Способы выражения содержания вещества в растворе .....	142
5.2. Семинар 5. <i>Свойства разбавленных растворов</i> .....	151
5.3. Подготовка к лабораторной работе № 5 .....	153
5.4. Лабораторная работа 5. <i>Приготовление растворов с заданным содержанием растворенного вещества</i> .....	153
5.5. Подготовка к лабораторной работе № 6 .....	156
5.6. Лабораторная работа № 6. <i>Растворимость веществ в воде. Влияние температуры на растворимость твердых веществ</i> .....	157
5.7. Дополнительные опыты .....	159
5.8. Задания для самостоятельной работы .....	161

**ТЕМА 6. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ .....**

**164**

6.1. Теоретическая часть .....	164
6.1.1. Гетерогенные равновесия в растворах электролитов. Правило произведения растворимости .....	175
6.1.2. Реакции гидролиза солей .....	183
6.2. Семинар 6. <i>Основы теории электролитической диссоциации в водных растворах</i> .....	186

6.3. Подготовка к лабораторной работе № 7 .....	188
6.4. Лабораторная работа № 7. <i>Гетерогенные равновесия в растворах электролитов. Произведение растворимости малорастворимых электролитов</i> .....	189
6.5. Подготовка к лабораторной работе № 8 .....	192
6.6. Лабораторная работа 8. <i>Реакции между ионами в растворах электролитов. Реакции гидролиза солей</i> .....	194
6.7. Задания для самостоятельной работы .....	198

## **ТЕМА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ** ..... 201

7.1. Теоретическая часть .....	201
7.1.1. Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции, составление их уравнений .....	201
7.1.2. Окислительно-восстановительные реакции в гальваническом элементе, химическом стакане. Направление ОВР .....	206
7.1.3. Окислительно-восстановительные реакции при электролизе .....	218
7.2. Семинар 7. <i>Классификация химических реакций. Окислительно-восстановительные реакции</i> .....	223
7.3. Подготовка к лабораторной работе № 9 .....	225
7.4. Лабораторная работа № 9. <i>Окислительно-восстановительные реакции в стакане, гальваническом элементе, электролизере</i> .....	227
7.5. Задания для самостоятельной работы .....	230

## **ТЕМА 8. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ** ..... 233

8.1. Теоретическая часть .....	233
8.2. Подготовка к лабораторной работе № 10 .....	242
8.3. Лабораторная работа № 10. <i>Получение и свойства комплексов</i> .....	243
8.4. Задания для самостоятельной работы .....	246

<b>ТЕМА 9. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА .....</b>	<b>249</b>
9.1. Развитие представлений об атомистической структуре материи и сложной структуре атома. Доквантово-механические модели строения атома, модель Бора атома водорода .....	249
9.2. Основы квантовой механики. Квантово-механическая модель атома водорода .....	260
9.2.1. Двойственная природа света и вещества .....	260
9.2.2. Принцип неопределенности Гейзенберга .....	263
9.2.3. Волновое уравнение Шредингера. Физический смысл квадрата волновой функции .....	266
9.2.4. Характеристика состояния электрона в атоме набором квантовых чисел. Атомные орбитали .....	269
9.2.5. Квантово-механическое описание распределения электронной плотности в атоме водорода .....	277
9.3. Структура многоэлектронных атомов .....	279
9.4. Периодическая система элементов, ее структура и закономерности .....	286
9.5. Химическая связь и валентность .....	299
9.5.1. Модель возникновения химической связи .....	300
9.5.2. Рассмотрение ковалентной связи в рамках теории валентных связей .....	303
9.5.3. Характеристики связи .....	307
9.5.4. Насыщаемость ковалентной связи. Понятие валентности .....	311
9.5.5. Направленность ковалентной связи. Стереохимия газообразных молекул .....	315
9.5.6. Рассмотрение ковалентной связи в теории молекулярных орбиталей .....	318
9.5.7. Ионная связь в газообразных ионных молекулах, ионных кристаллах, расплавах и растворах. Поляризация ионов .....	328
9.5.8. Водородная связь, ее влияние на свойства веществ .....	339
9.5.9. Металлическая связь .....	341
9.5.10. Химическая связь в газообразных, жидких и твердых веществах .....	345
9.5.11. Химическая связь в комплексных соединениях. Элементы теории кристаллического поля .....	350

9.6. Семинар 8. Доквантово-механические модели строения атома. <i>Модель атома водорода по Бору</i> .....	357
9.7. Семинар 9. Основы квантовой механики .....	359
9.8. Семинар 10. Современная квантово-механическая модель <i>атома</i> .....	361
9.9. Семинар 11. Периодический закон и периодическая система <i>Д.И. Менделеева</i> .....	363
9.10. Семинар 12. Периодичность в изменении свойств элементов <i>как следствие периодичности в изменении электронных структур атомов</i> .....	364
9.11. Семинар 13. Природа химической связи. Теория <i>валентных схем – теория ковалентной связи</i> .....	366
9.12. Семинар 14. Свойства ковалентной связи – насыщенность <i>и направленность. Представления о валентности</i> .....	368
9.13. Семинар 15. Рассмотрение ковалентной связи в методе <i>молекулярных орбиталей</i> .....	370
9.14. Семинар 16. Ионная связь, свойства соединений <i>с ионной связью. Поляризация ионов</i> .....	372
9.15. Семинар 17. Водородная, металлическая связи. <i>Межмолекулярные силы взаимодействия</i> .....	373
9.16. Семинар 18. Связь в жидких и твердых телах. <i>Химическая связь в комплексных соединениях</i> .....	375
9.17. Задания для самостоятельной работы .....	378

## ТЕМА 10. МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ К КУРСУ ОБЩЕЙ ХИМИИ ..... 383

10.1. Модульная структура курса общей химии .....	383
10.2. Текущий, промежуточный и итоговый контроль <i>знаний студентов</i> .....	385
10.3. Рабочая программа курса общей химии (теоретических основ <i>неорганической химии), литература к курсу</i> .....	407

## ПРИЛОЖЕНИЯ ..... 413

<i>Приложение 1. Растворимость некоторых солей (мас. % в расчете на безводную соль) в зависимости от температуры</i> .....	413
--	-----

Приложение 2. Термодинамические константы некоторых веществ и ионов .....	414
Приложение 3. Значения электроотрицательностей элементов по Полингу .....	417
Приложение 4. Энергия диссоциации ( $E_d$ ) и межъядерное расстояние ( $d$ ) двухатомных молекул .....	418
Приложение 5. Сродство к электрону атомов элементов .....	419
Приложение 6. Плотность и состав водных растворов кислот и оснований при 18°C .....	420
Приложение 7. Ступенчатые константы диссоциации $K_i$ ( $i$ – степень диссоциации) слабых электролитов .....	422
Приложение 8. Произведение растворимости (ПР) малорастворимых в воде электролитов .....	423
Приложение 9. Общие константы нестойкости комплексных ионов .....	424
Приложение 10. Стандартные электродные потенциалы в водном растворе (25°C) .....	426
Приложение 11. Атомные радиусы .....	429
Приложение 12. Последовательные энергии ионизации атомов элементов (кДж/моль) .....	430
Приложение 13. Ионные радиусы по Гольдшмидту ( $\overset{\circ}{\text{А}}$ ), отнесенные к к.ч. = 6 .....	432
Приложение 14. Температуры плавления, кипения и энтальпия испарения (при температуре кипения) некоторых простых веществ .....	433
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	434
<b>ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ</b> .....	437

**Нина Алексеевна Скорик  
Владимир Васильевич Козик**

## **ОБЩАЯ ХИМИЯ**

**Лабораторные, семинарские  
и практические занятия**

*Третье издание*

***Учебное пособие***

Редактор К.Г. Шилько  
Корректор К.В. Полькина  
Оригинал-макет В.К. Савицкого  
Дизайн обложки В.Г. Караваева

Подписано к печати 20.10.2006 г. Формат 60х84/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Times.  
Печ. л. 28. Усл. печ. л. 26,04. Тираж 500 экз. Заказ № .

Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Тел.: 8+(3822)–52-98-49  
ЗАО ИД «СКК-ПРЕСС»  
634050, г. Томск, ул. Гагарина 31, оф. 49  
Тел.: 8+(3832)–52-66-83

ISBN 5-94621-202-8



9 785946 212021