

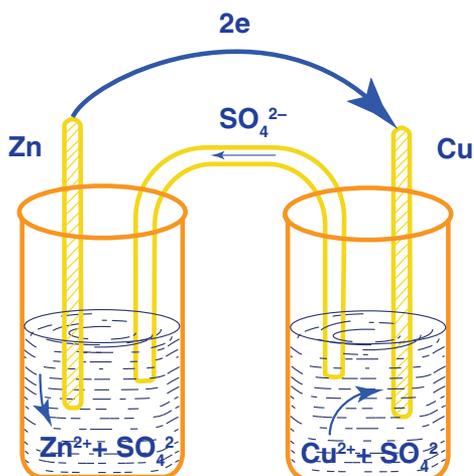


СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Н. М. Вострикова, И. В. Дубова, Г. А. Королева

# ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Сибирский федеральный университет

**Н. М. Вострикова, И. В. Дубова, Г. А. Королева**

# **ХИМИЯ**

Учебное пособие

Красноярск  
СФУ  
2020

УДК 54(07)  
ББК 24я73  
В785

**Рецензенты:**

*В. А. Востриков*, кандидат технических наук, главный менеджер  
ГМК «Норильский никель»;

*Т. А. Богданова*, кандидат технических наук, начальник металлур-  
гического отдела ООО «КИК»

**Вострикова, Н. М.**

В785 Химия : учеб. пособие / Н. М. Вострикова, И. В. Дубова,  
Г. А. Королева. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2020. – 226 с.  
ISBN 978-5-7638-4420-7

Изложены фундаментальные теоретические основы химических свойств элементов и их соединений, строения вещества, рассмотрены свойства растворов, термодинамические и кинетические закономерности протекания химических процессов. В каждой главе даны контрольные вопросы и упражнения.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям бакалавриата 22.03.02 «Металлургия», 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств», 15.03.02 «Технологические машины и оборудование» и специалитета 21.05.04 «Горное дело», 21.05.03 «Технология геологической разведки».

**Электронный вариант издания см.:**

<http://catalog.sfu-kras.ru>

**УДК 54(07)**

**ББК 24я73**

ISBN 978-5-7638-4420-7

© Сибирский федеральный  
университет, 2020

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Основные понятия и законы химии.....</b>	<b>7</b>
1.1. Основные понятия химии .....	7
1.2. Законы стехиометрии .....	12
1.3. Классификация неорганических соединений .....	16
<b>2. Современная теория строения атома.</b>	
<b>Периодический закон и Периодическая система</b>	
<b>химических элементов Д. И. Менделеева .....</b>	<b>28</b>
2.1. Квантово-механическая модель строения атома .....	28
2.2. Распределение электронов в многоэлектронных атомах .....	36
2.3. Периодический закон и Периодическая таблица	
химических элементов Д. И. Менделеева .....	38
2.4. Периодичность свойств атомов элементов и их соединений .....	44
<b>3. Химическая связь и строение молекул .....</b>	<b>51</b>
3.1. Определение и характеристики химической связи .....	51
3.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей .....	52
3.3. Пространственная структура молекул .....	57
3.4. Ионная химическая связь .....	63
3.5. Металлическая связь .....	64
3.6. Межмолекулярное взаимодействие .....	66
3.7. Агрегатное состояние вещества .....	68
<b>4. Основы химической термодинамики .....</b>	<b>72</b>
4.1. Основные понятия химической термодинамики .....	72
4.2. Термохимия. Закон Гесса .....	76
4.3. Энтропия .....	81
4.4. Энергия Гиббса и направление химических реакций .....	85
<b>5. Элементы химической кинетики. Химическое равновесие .....</b>	<b>90</b>
5.1. Основные понятия химической кинетики .....	90
5.2. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье .....	97
<b>6. Растворы. Общая характеристика растворов .....</b>	<b>102</b>
6.1. Общая характеристика растворов .....	102
6.2. Способы выражения состава растворов .....	109
<b>7. Растворы электролитов .....</b>	<b>112</b>
7.1. Классификация растворов электролитов. Теории растворов .....	112
7.2. Диссоциация воды. Водородный показатель .....	118

7.3. Ионные равновесия в растворах электролитов. Гидролиз солей...	119
7.4. Гетерогенные ионные равновесия. Произведение растворимости .....	125
<b>8. Окислительно-восстановительные реакции .....</b>	<b>128</b>
8.1. Основные понятия .....	128
8.2. Методы составления окислительно-восстановительных реакций .....	130
8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций .....	133
8.4. Влияние факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций .....	135
8.5. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций .....	137
<b>9. Электрохимические процессы .....</b>	<b>142</b>
9.1. Основные понятия электрохимических процессов .....	142
9.2. Гальванический элемент .....	145
9.3. Коррозия металлов .....	146
9.4. Электролиз как электрохимический процесс .....	150
<b>10. Координационные соединения .....</b>	<b>158</b>
10.1. Основные понятия координационной теории .....	158
10.2. Классификация комплексных соединений .....	162
10.3. Изомерия комплексных соединений .....	163
10.4. Номенклатура комплексных соединений .....	164
10.5. Ионное равновесие в растворах комплексных соединений .....	165
10.6. Пространственное строение комплексов по методу валентных связей .....	168
<b>11. Общая характеристика и химические свойства металлов и неметаллов .....</b>	<b>175</b>
11.1. Общая характеристика металлов и неметаллов. Физические свойства .....	175
11.2. Распространенность металлов и неметаллов в природе. Способы их получения.....	179
11.3. Химические свойства металлов и неметаллов.....	183
11.4. Важнейшие соединения неметаллов.....	189
11.5. Важнейшие соединения металлов .....	204
<b>Заключение .....</b>	<b>217</b>
<b>Библиографический список .....</b>	<b>218</b>
<b>Приложения .....</b>	<b>219</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Химия – особая наука. С одной стороны, она фундаментальная, а с другой стороны, прикладная наука, поскольку изучает природные объекты, использует накопленные знания и сама создает не существующие в природе вещества. Как фундаментальная наука химия открывает человечеству новые знания о мире веществ, об их составе, о строении, химических свойствах, закономерностях химических превращений. Как прикладная наука она создает новые материалы, разрабатывает технологии их производства, технологии добычи и обогащения полезных ископаемых, позволяет делать экологические прогнозы, решая тем самым проблемы бытия человека. Поэтому успехи горного дела, металлургии тесно связаны с успехами химии, в которой изучаются химические свойства различных веществ, их химические превращения. Глубокое знание законов химии и их применение в металлургии, горном деле позволяет совершенствовать существующие процессы, осуществлять новые, получая материалы и композиции с заданными свойствами.

Дисциплина «Химия» призвана дать будущим инженерам знания, способствующие формированию у них базовой химической компетенции. Химические дисциплины отражают систему фундаментальных основ химической науки в виде общепринятых терминов (понятие, закон, закономерность, принцип, правило, теория), методов научного познания. Химия – это экспериментальная наука, использующая в познании объектов, явлений природы как *эмпирические* (наблюдение, опыт, эксперимент, измерение и т. д.), так и *теоретические* (гипотеза, моделирование, анализ, синтез, сравнение, обобщение, индукция, дедукция и др.) методы научного познания. В основе их находятся интеллектуальные умения, позволяющие сравнивать, анализировать, классифицировать, обобщать и др., каждое из которых состоит из набора операций, которыми должен владеть любой выпускник вуза. Поэтому на лекциях раскрывается алгоритм описания общенаучных терминов, требования к выполнению отдельных методов познания. При выполнении тестовых заданий, лабораторных работ, индивидуальных заданий, оформлении отчетов по лабораторным работам и т. д. эти умения используются и совершенствуются.

Теоретическая часть учебного пособия «Химия» включает главы по основным темам дисциплины.

Первая глава знакомит студентов с основными понятиями и стехиометрическими законами химии, которые лежат в основе металлургических расчетов, и с примерами решения задач в контексте профессиональной деятельности [5, 6].

В последующих главах учебного пособия материал излагается в соответствии с рабочей программой дисциплины «Химия», в которой представлены основные теории *строения вещества* и *периодичности* в изменении свойств элементов и их соединений (гл. 2, 3); *направления* химических процессов (гл. 4), их *скорости* (гл. 5). Рассмотрены свойства растворов, закономерности протекания ионно-обменных (гл. 6, 7), окислительно-восстановительных (гл. 8), электрохимических (гл. 9) процессов. В учебное пособие включены теоретические вопросы неорганической химии: характеристика процессов комплексообразования (гл. 10), общие свойства неметаллов и металлов (гл. 11). В каждой главе выделены *базовые понятия, операции и методы*, лежащие в основе *способов деятельности при решении практических задач* будущими инженерами. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы и упражнения.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

**Базовые понятия:** атом, молекула, химический элемент, простое вещество, сложное вещество, атомная масса, молекулярная масса, ионы, катионы, анионы, количество вещества, эквивалент, фактор эквивалентности, химическая формула, химическое уравнение, основные законы химии: закон сохранения массы и энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон Авогадро, закон эквивалентов, закон объемных отношений.

**Базовые операции:** умение составлять химические формулы веществ, уравнения химических реакций; рассчитывать молекулярную массу, количество вещества.

**Базовые методы:** способы химических расчетов по химической формуле веществ, уравнениям химических реакций с применением знаний основных законов химии.

## 1.1. Основные понятия химии

Атомно-молекулярная теория (М. В. Ломоносов, Дж. Дальтон, А. Лавуазье, Ж. Пруст, А. Авогадро, Й. Берцелиус, Д. И. Менделеев, А. М. Бутлеров) определила круг основных понятий по отношению к веществам, имеющим молекулярное строение. Однако в настоящее время известно много веществ немолекулярного строения. Многие твердые неорганические вещества – оксиды, соли, минералы (оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, гидриды, силициды *d*-металлов) относят к немолекулярным структурам. Они имеют переменный состав, к которым не применимы законы стехиометрии. Для них введено понятие «формульная единица», показывающая соотношение атомов в веществе (например, оксиды  $\text{TiO}_{0,7-1,3}$ ,  $\text{FeO}_{1+x}$ , где  $0,05 < x < 0,2$ ). Вещества постоянного состава называют *дальтонидами*, а переменного состава – *бертоллиды*. Однако большинство известных человечеству веществ все-таки состоят из молекул, что и сохраняет значение законов стехиометрии.

*Вещество* – вид материи, которая обладает массой покоя и характеризуется при определенных условиях одинаковыми физическими и химическими свойствами. В соответствии с атомно-молекулярным учением вещества могут состоять из атомов, молекул, ионов. Основной характеристикой вещества является масса.

*Масса  $m$*  – мера инертности вещества. В качестве системной единицы массы макротел используется килограмм (кг), а также дробная – грамм (г) и кратная – тонна (т).

*Атом* (от греч. atomos – неделимый) – наименьшая, химически неделимая частица вещества. Вид атомов определяется зарядом его ядра. Каждому химическому элементу соответствует совокупность определенных атомов. Атомы одного элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, могут отличаться по массе, их называют *изотопами*. Характеристики изотопа записывают возле обозначения элемента: порядковый номер записывают слева внизу, а массу изотопа – слева сверху, например  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^1_1\text{H}$ .

*Относительная атомная масса  $A_r$*  (индекс  $r$  – от relative означает «относительный») элемента выражается в атомных единицах массы (а.е.м) и показывает отношение средней масса атомов природных изотопов данного элемента к  $1/12$  массы изотопа  $^{12}_6\text{C}$  (рис. 1.1). Значения средних атомных масс элементов приведены в Периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева (далее – Периодической таблице). Например,  $A_r(\text{Na}) = 23$  (или 23 а.е.м) [7].

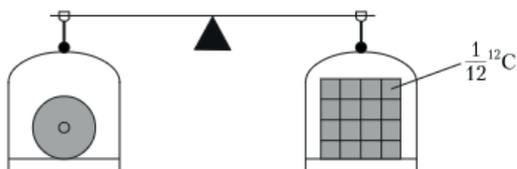


Рис. 1.1. Определение масс атомов, молекул, ионов относительно  $1/12$  массы изотопа  $^{12}\text{C}$

Так, атомная масса кислорода равна 16 а.е.м. В обычных условиях атомы не способны к самостоятельному состоянию, кроме атомов благородных газов. Взаимодействуя друг с другом, они образуют различные вещества, большинство из которых состоят из молекул.

*Молекула* (от лат. «molecula», уменьшит. от лат. moles – масса) – это стабильная микрочастица вещества, образованная из атомов, способная к самостоятельному существованию и обладающая всеми его химическими свойствами. Состав молекул отражается в виде химиче-

ских формул. Например, *одноатомные* (C, Na, Ar) и *многоатомные* ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) молекулы.

*Относительной молекулярной массой* (молекулярной массой  $M_r$ ) вещества называется отношение средней массы молекул его природного изотопного состава к 1/12 массы изотопа. Например, молекулярная масса серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рассчитывается как сумма атомных масс элементов, входящих в состав молекулы ( $M_r = 1 \cdot 2 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$ ), равна 98 а.е.м.

Молекулы и атомы электронейтральны, в химическом процессе они могут образовывать ионы.

*Химический элемент* (ХЭ) – это совокупность атомов с определенным зарядом ядра. Химические элементы (символы, названия) приведены в Периодической системе и объединены Периодическим законом. Заряд ядра атома элемента равен его порядковому номеру в Периодической системе. Формой существования элементов являются простые вещества [1].

*Простые вещества* – это вещества, образованные атомами одного элемента. Они бывают в виде твердого тела (Fe, S), жидкости (Hg), газа ( $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ). Некоторые элементы образуют несколько простых веществ – *аллотропных* модификаций. Так, углерод существует в виде графита, алмаза, карбинов, фуллеренов; кислород – в виде  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  (озон).

*Сложные вещества* образованы атомами разных элементов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ). Например, к ним относят кислоты, основания, соли.

*Ионами* (от греч. «iон» – идущий) называют одно или многоатомные заряженные частицы. Различают простые ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) и сложные ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ионы.

*Катионами* (от греч. kation – идущий вниз) называют положительно заряженные ионы ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), *анионами* (от греч. anion – идущий вверх) – отрицательно заряженные ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Среди сложных ионов выделяют *комплексные* ионы, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ , которые входят в состав комплексных соединений, например  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ,  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ .

При расчетах в химии принято использовать следующие единицы: единица массы – грамм (г), единица объема – литр (л), практически равная  $10^3 \text{ м}^3 = 1 \text{ дм}^3$ , единица количества – (моль), поскольку любая

порция вещества характеризуется массой  $m$ , объемом  $V$  и количеством вещества  $n$ .

*Моль* (от лат. «moles»), что означает количество, масса) – количество вещества, которое содержит столько *формульных единиц* (молекул, атомов, ионов, условных частей молекул, электронов и т. д.) этого вещества, сколько атомов содержится в 12 г (0,012 кг) изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . В расчетах используется выражение

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}, \quad n(X) = \frac{V}{V_m},$$

где  $n(X)$  – количество вещества  $X$ , моль;  $m$  – масса вещества  $X$ , г;  $M(X)$  – молярная масса вещества  $X$ , г/моль;  $V_m$  – молярный объем вещества  $X$ ;  $V$  – объем, занимаемый веществом  $X$ .

*Молярная масса* вещества  $M(X)$  – это масса одного моля вещества, выраженная в граммах и численно равная молекулярной массе; единица молярной массы – г/моль (может быть и в кг/моль). Так, молярная масса  $\text{CO}_2$   $M(\text{CO}_2) = 44$  г/моль ( $12 + 2 \cdot 16 = 44$ ) или  $44 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $M_r(\text{CO}_2) = 44$  а.е.м.

*Молярный объем* газа  $V_m$  – объем одного моля газа, равный отношению объема  $V$  к количеству вещества  $n$ :

$$V_m = \frac{V}{n}, \text{ л/моль, м}^3\text{/кмоль.}$$

Согласно закону А. Авогадро при *нормальных условиях* ( $0^\circ\text{C}$  и 1 атм или 273 К и 101,325 кПа) **1 моль** или **1 кмоль** любого газа занимает объем, равный **22,4 л (дм<sup>3</sup>)** или **22,4 м<sup>3</sup>** соответственно.

Часто в химические реакции вступает определенная доля вещества, которая получила название эквивалента.

*Эквивалент*  $\mathcal{E}$  – это реальная или условная частица, которая способна присоединять (замещать) 1 ион водорода (8 единиц массы кислорода) в реакциях обмена или 1 электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Он указывает, какая часть атома или молекулы является эквивалентом; *фактор эквивалентности*  $f_{\text{экв}}$  для элементов есть величина, обратная валентности, которую проявляет элемент в соединении:

$$f_{\text{экв}}(\text{Э}) = \frac{1}{\text{В}},$$

где В – валентность элемента в соединении.

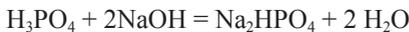
Например, магний проявляет в соединениях валентность, равную 2, поэтому фактор эквивалентности магния  $f_{\text{экв}}(\text{Mg}) = 1/2$ . Для кислорода ( $\text{O}_2$ )  $f_{\text{экв}}(\text{O}_2) = 1/2 \cdot 2 = 1/4$  (так как связь в молекуле образуется четырьмя электронами). Железо проявляет различную валентность, поэтому фактор эквивалентности железа в соединении  $\text{FeCl}_2$  равен  $1/2$ , а в соединении  $\text{FeCl}_3$  –  $1/3$ .

Для сложных веществ, в частности для кислот, оснований, солей фактор эквивалентности может быть рассчитан по формуле

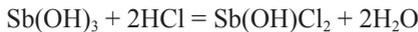
$$f_{\text{оксида}} = \frac{1}{n_{\text{Ме}} \text{В}_{\text{Ме}}}, \quad f_{\text{кислоты}} = \frac{1}{n_{\text{H}^+}}, \quad f_{\text{основания}} = \frac{1}{n_{\text{OH}^-}}, \quad f_{\text{соли}} = \frac{1}{n_{\text{Ме}} \text{В}_{\text{Ме}}},$$

где  $n_{\text{H}^+}$  – число ионов водорода кислоты, участвующих в реакции;  $n_{\text{OH}^-}$  – число гидроксильных групп основания, участвующих в реакции;  $n_{\text{Ме}}$  и  $\text{В}_{\text{Ме}}$  – число атомов и валентность металла оксида (соли).

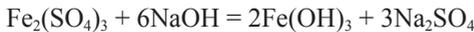
Например, фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержит три атома водорода, способных переходить в раствор в виде ионов или замещаться на металл. Тогда в 1 моле  $\text{H}_3\text{PO}_4$  содержится 3 моля её эквивалентов, т. е. эквивалент  $\text{H}_3\text{PO}_4$  равен  $1/3$  моля  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$ . Например, в реакциях



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2;$$



$$f_{\text{экв}}(\text{Sb}(\text{OH})_3) = 1/2;$$



$$f_{\text{экв}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6.$$

Молярная масса эквивалента  $M_3$  рассчитывается по формуле

$$M_3 = M \cdot f_{\text{экв}},$$

где  $M_3$  – молярная масса эквивалента, г/моль-экв.;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $f_{\text{экв}}$  – фактор эквивалентности.

Например,  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$  г/моль;  $M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49$  г/моль-экв.;  $M \text{Al} = 27$  г/моль;  $M_3(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \cdot 1/6 = 17$  г/моль-экв.

Химия, как и другие естественные науки, характеризуется специфическим *химическим языком*, который включает совокупность химических знаков, химических формул, химических уравнений, специфических терминов и понятий. Стандартизацией химического языка занимается Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), правила которого являются общими во всем мире.

*Химический знак* используется для обозначения элементов буквами латинского алфавита. Например, «Cl» означает, что элемент называется хлором, атомная масса одного атома 35,5 а.е.м.

*Химическая формула* показывает условное описание качественно и количественного состава и строения вещества с помощью химических знаков. Различают следующие виды формул: *эмпирические*, отражающие качественный и количественный состав (KCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) молекул; *графические* и *структурные*, отражающие состав и порядок расположения атомов в молекуле. Например структурная формула углекислого газа O=C=O. В структурных формулах указывается валентный угол, в *электронных* показывается распределение электронов внешнего энергетического уровня атомов, входящих в состав молекулы (H :  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$  ; где знаком : обозначается обобщенная электронная пара).

*Химическая реакция* – это процесс превращения одних веществ в другие вследствие перераспределения электронов между атомами. Сущность химической реакции представляет *химическое уравнение*, которое является её *моделью*, обобщая в себе информацию о данном явлении. Для исследования химических свойств веществ проводят химические опыты.

## 1.2. Законы стехиометрии

Химические реакции протекают по строгим количественным соотношениям, которые подчиняются стехиометрическим законам (*стехиометрия* – раздел химии, в котором изучаются количественный состав веществ и количественные изменения веществ в химических реакциях). *Закон* – это выражение существенных связей и отношений предметов и явлений объективного мира. Законы химии объясняют связи между химическими объектами, главная их функция – прогностическая.

Вычисления по химическим формулам проводятся в соответствии с законами *постоянства состава* и *кратных отношений*.

*Закон постоянства состава: каждое химическое соединение имеет один и тот же постоянный состав независимо от способа получения (Ж. А. Пруст, 1801 г.).*

Этому закону строго подчиняются соединения постоянного состава, с молекулярной структурой (*дальтони́ды*). Например, молекула углекислого газа  $\text{CO}_2$ , состав которой постоянен, образуется как при термическом разложении карбоната кальция:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , так и в реакции горения угля в кислороде:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ .

Данному закону не подчиняются вещества немолекулярного строения (имеющие атомные, металлические и ионные решетки – *бертолли́ды*), так как состав их существенно изменяется от способа получения.

*Закон кратных отношений: если два элемента образуют друг с другом несколько различных соединений, то массы одного элемента, приходящие на одну и ту же массу другого элемента, относятся друг к другу как небольшие целые числа (Дж. Дальтон, 1803 г.).*

Например, зная массовые доли азота и кислорода оксидах азота, массу кислорода, которая приходится на одну и ту же массу азота (например, на 36,7 %) в каждом оксиде, можно рассчитать отношение их масс друг к другу:

Оксид		$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
Процентный состав:	N, %	63,7	46,7	36,8	30,4	25,9
	O, %	36,7	53,3	63,2	69,6	74,1
Отношение масс O/N		0,58	1,14	1,72	2,29	2,86
Массовое отношение O/N·0,58		1	2	3	4	5

В металлургических расчетах на основе законов постоянства состава и кратных отношений отображается состав минералов, соедине-



Жозеф Луи Пруст  
(1799–1809)



Джон Дальтон  
(1766–1844)



М. В. Ломоносов  
(1711–1765)



Жозеф Луи Гей-Люссак  
(1778–1850)



Амедео Авогадро  
(1776–1856)

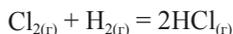
ний в виде химических формул ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{ZnS}$  и т. д.).

*Закон сохранения массы: масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции* (М. В. Ломоносов, 1756 г.; А. Л. Лавуазье, 1777 г.)<sup>1</sup>.

На основе закона сохранения массы записываются химические уравнения реакций.

*Закон объемных отношений* (Ж. Л. Гей-Люссак, 1805 г.): *объемы вступающих в реакцию газов при одинаковых условиях относятся друг к другу и к объемам образовавшихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.*

Так, для реакции получения хлороводорода



объемы прореагировавших и получившихся газов относятся друг к другу как их стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, т. е.

$$V_{\text{Cl}_2} : V_{\text{H}_2} : V_{\text{HCl}} = 1 : 1 : 2.$$

*Закон А. Авогадро* (1811 г.): *в равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температуре, давлении) содержится равное число молекул.* Из закона вытекают следующие следствия:

1. Один моль (или 1 кмоль) разных газов при одинаковых условиях занимает

<sup>1</sup> Опыт на определение закона сохранения массы. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=JC7eShynlVg>.

один и тот же объем, т. е. при нормальных условиях (0 °С, 1 атм) он составляет 22,4 л (дм<sup>3</sup>) (или 22,4 м<sup>3</sup>).

2. Отношение объемов газов при одинаковых условиях равно отношению стехиометрических коэффициентов, т. е. отношению количеств этих веществ. Для реакции получения хлороводорода получим

$$\frac{V_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{V_{\text{HCl}}}{n_{\text{HCl}}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{H}_2}}, \quad \frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{HCl}}}.$$

Следствием изучения массовых соотношений при соединении одних веществ с другими является закон эквивалентов (И. В. Рихтер, 1793 г.)<sup>1</sup>: *массы реагирующих веществ  $m_1$ ,  $m_2$  относятся между собой как молярные массы эквивалентов этих веществ ( $M_{\text{экв.1}}$   $M_{\text{экв.2}}$ ):*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{экв.1}}}{M_{\text{экв.2}}}.$$

Если реакция протекает с участием газообразных веществ, при расчетах используют понятие *эквивалентный объем газа*:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_{\text{экв.1}}}{V_{\text{экв.2}}}.$$

Перечисленные законы получены эмпирическим путем, т. е. выведены непосредственно из опытов. Поэтому они применимы для изучения большинства изучаемых химических объектов, их можно использовать при составлении химических формул и уравнений реакций. Они позволяют проверять правильность проведения химических опытов, находить количественные характеристики реагентов и продуктов реакций. Каждый закон отражает *существенные связи и отношения между изучаемыми явлениями и величинами; имеет математическое или графическое выражение; опыты и факты, подтверждающие справедливость закона; границы применения; следствия и функции; теоретическое и практическое применение.*



Иеремия Вениамин Рихтер  
(1762–1807)

<sup>1</sup> Красицкий В. А. Закон эквивалентов: история и современность. Режим доступа: [http://chemistry-chemists.com/N7\\_2010/6-31.pdf](http://chemistry-chemists.com/N7_2010/6-31.pdf).

### 1.3. Классификация неорганических соединений

В химии широко используются классификации. Например, деление химии на *неорганическую* и *органическую* возникло исторически. Основанием деления послужило различие в источниках получения веществ: неорганические вещества имели минеральное происхождение, а органические – добывались из живых организмов, их остатков, продуктов жизнедеятельности.

В науке (философии, логике) классификация (от лат. classis «ряд» и facere «делать») определена как разновидность деления объема понятия по определенному основанию, т. е. выделение существенного признака. При этом объем *родового* понятия (например, вещество) делится на *виды* (индивидуальные вещества и смеси), которые в свою очередь делятся на *подвиды* (индивидуальные вещества делятся на простые и сложные). Основанием деления в данной классификации является *элементный состав*, т. е. число элементов, входящих в состав вещества. Условно простые вещества делят на металлы и неметаллы. Основанием такого деления является число электронов на внешнем энергетическом уровне атома элемента, что проявляется в различии их физических и химических свойств. Однако при определенных условиях некоторые неметаллы могут проявлять свойства металлов и наоборот, поэтому выделяют еще один класс – *металлоиды* (рис. 1.2).

Сложные вещества по составу классифицируют на классы (рис. 1.3).

Данную классификацию предложили выдающиеся химики XVIII–XIX в. А. Л. Лавуазье, М. В. Ломоносов, Й. Я. Берцелиус, Д. Дальтон.



Рис. 1.2. Классификация по элементному составу



Рис. 1.3. Классификация сложных веществ

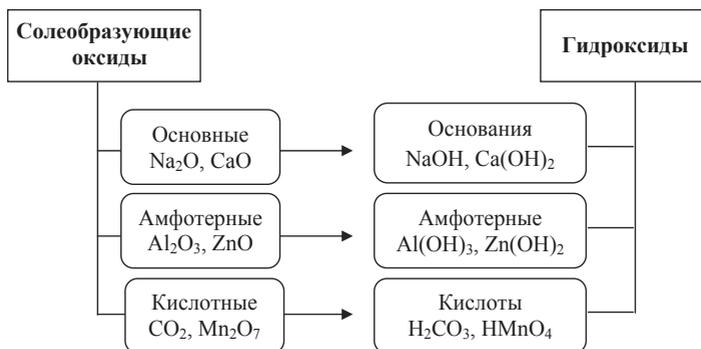
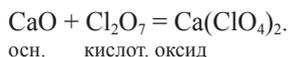
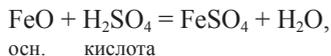


Рис. 1.4. Классификация солеобразующих оксидов и гидроксидов

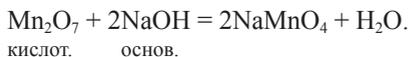
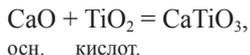
*Оксиды* классифицируют на солеобразующие и несолеобразующие ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ). Солеобразующие оксиды и соответствующие им гидроксиды классифицируют по кислотно-основным свойствам (рис. 1.4).

*Основными оксидами* являются оксиды *s-металлов* IA и IIA групп (кроме Be) – подгрупп ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ) и *d-металлов* в низкой степени окисления ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  и др.). Основные оксиды образуют соли при взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами<sup>1</sup> (рис. 1.5):



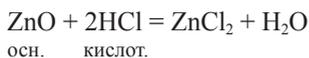
<sup>1</sup> Взаимодействие оксидов металлов (основных оксидов) с кислотами [Электронный ресурс] // Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов. Режим доступа: <http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/52f55b81-2186-f7fb-e965-75186329579b/index.htm>.

*Кислотные оксиды* – это оксиды неметаллов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и *d*-металлов в их высшей степени окисления ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ). При взаимодействии с основаниями или с основными оксидами они образуют соли:

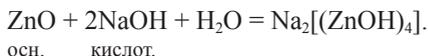


*Амфотерные оксиды* – это оксиды *s*-металла Be ( $\text{BeO}$ ), *p*-металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и *d*-металлов преимущественно в промежуточной степени окисления ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  и др.).

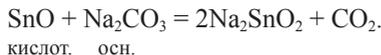
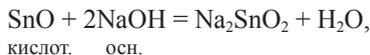
Эти оксиды проявляют основные свойства при взаимодействии с кислотами:



и кислотные свойства при взаимодействии с основаниями:



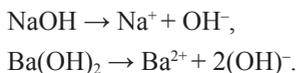
При сплавлении амфотерных оксидов со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются безводные соли:



С водой амфотерные оксиды не реагируют.

К гидроксидам относят основания, амфотерные гидроксиды, кислоты (рис. 1.4).

*Основания* согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса – это электролиты, которые диссоциируют с образованием одного или нескольких гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ):



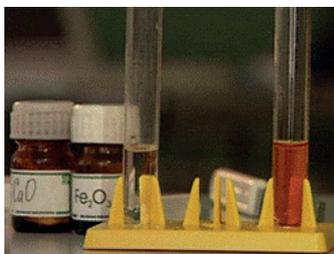


Рис. 1.5. Исследование основных свойств оксидов

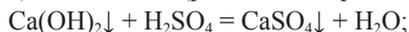


Рис. 1.6. Взаимодействие оксида кальция с водой

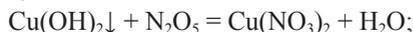
Наличие в воде гидроксид-ионов определяется с помощью добавления индикаторов, например, фенолфталеин в щелочной среде становится розового цвета, а универсальная индикаторная бумажка – синего цвета (рис. 1.6)<sup>1</sup>.

Основания взаимодействуют:

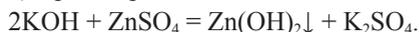
а) с кислотами (реакция нейтрализации):



б) с кислотными оксидами:



в) с растворами солей:



**Название оснований.** В систематической номенклатуре основания рассматривают как *псевдобинарные* соединения, образованные ато-

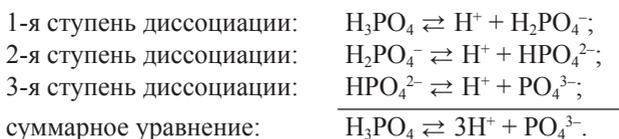
---

<sup>1</sup> Химический опыт взаимодействия оксидов магния, кальция, бария с водой, кислотами [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=dWzMS3W9wB8>.

мом металла и гидроксидной группой. Поэтому NaOH дают название гидроксид натрия,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – гидроксид железа (II) и т. д.

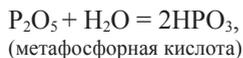
Основания делят на растворимые и нерастворимые. Растворимые в воде основания щелочных (Na, K, Rb, Cs, Fr) и щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) металлов называют *щелочами*. Все другие основания, например  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и т. д., относят к нерастворимым в воде (см. прил. 3). Амфотерные основания нерастворимы в воде.

*Кислоты* с позиций теории электролитической диссоциации – вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода ( $\text{H}^+$ ). Например, многоосновные кислоты в воде диссоциируют ступенчато:



Наличие ионов  $\text{H}^+$  в растворе определяют добавлением индикаторов при этом лакмус краснеет, универсальная индикаторная бумажка становится красного цвета (рис. 1.7)<sup>1</sup>.

*Кислоты* соответствуют кислотным оксидам, присоединяя прямо или косвенно воду:



Кислота, соответствующая оксиду, – кремниевая кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).



Рис. 1.7. Растворение кислотных оксидов в воде

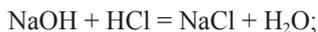
<sup>1</sup> Химический опыт взаимодействия кислотных оксидов с водой. Режим доступа: [https://www.youtube.com/watch?v=ukBy64ZT\\_uU](https://www.youtube.com/watch?v=ukBy64ZT_uU).

Для определения формулы кислоты к соответствующему оксиду можно мысленно прибавить воду, так оксиду  $\text{TiO}_2$  будет соответствовать титановая кислота, формула которой  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , а оксиду  $\text{CrO}_3$  – хромовая кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и т. д.

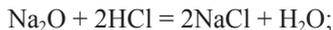
Кислоты классифицируют по составу (основность, кислородсодержащие и бескислородные) и физическим свойствам (летучесть, электропроводность, растворимость и др.).

Кислоты взаимодействуют<sup>1</sup>:

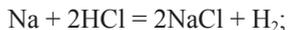
с основаниями



основными оксидами



металлами



солями



**Номенклатура кислот.** В систематической номенклатуре кислоты рассматриваются как производные водорода (прил. 2). К латинскому корню названия элемента добавляется суффикс «ат», и его степень окисления (с.о.) указывается римской цифрой в скобках. Например, серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – тетраоксосульфат (VI) водорода, хлорноватая  $\text{HClO}_3$  – триоксохлорат (V) водорода и т. д.

В русской химической литературе сохранились тривиальные названия наиболее распространенных кислот:  $\text{HF}$  – фтороводородная,  $\text{HCl}$  – хлороводородная,  $\text{HBr}$  – бромоводородная,  $\text{H}_2\text{S}$  – сероводородная;  $\text{HCN}$  – циановодородная.

Название кислородсодержащих кислот определяется степенью окисления кислотообразующего элемента: в *высшей* степени окисления элемента образуется с помощью суффиксов «н», «ов», «ев»; в *низшей* положительной степени окисления – «ист».

Например,

(с.о.  $\text{N}^{+5}$ )  $\text{HNO}_3$  – азотная кислота, (с.о.  $\text{N}^{+3}$ )  $\text{HNO}_2$  – азотистая кислота, (с.о.  $\text{S}^{+6}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота, (с.о.  $\text{S}^{+4}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота, (с.о.  $\text{Cr}^{+6}$ )  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хромовая кислота, (с.о.  $\text{Cr}^{+3}$ )  $\text{H}_3\text{CrO}_3$  – хромистая кислота.

Галогены образуют кислородсодержащие кислоты во всех положительных степенях окисления (+1, +3, +5, +7). В названиях кислот

<sup>1</sup> Реакции ионного обмена, идущие с выделением газа [Электронный ресурс] // Единая коллекция цифровых образовательных ресурсов. Режим доступа: <http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/229725f8-bad5-1fd7-cbe8-a1bfc1d8a6a9/index.htm>.

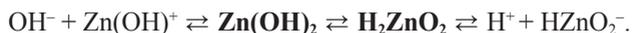
по мере понижения степени окисления используются суффиксы «н» ( $\text{HClO}_4$  – хлорная), «оват» ( $\text{HClO}_3$  – хлорноватая), «ист» ( $\text{HClO}_2$  – хлористая), «оватист» ( $\text{HClO}$  – хлорноватистая).

Существуют кислоты, образованные одним и тем же элементом в одной и той же степени окисления, но состав их различен. В этом случае к названию кислоты с наименьшим содержанием атомов водорода и кислорода добавляется префикс (приставка) *мета-* ( $\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота), с наибольшим – *орто-* ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота); при промежуточном содержании атомов водорода и кислорода (в расчёте на один атом кислотообразующего элемента) – *пиро-* ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – пирофосфорная кислота).

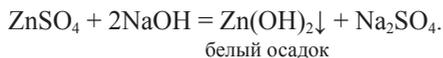
Некоторые кислоты содержат разное число атомов элемента в одинаковой с.о.: (с.о +6)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – хромовая кислота,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – дихромовая и т. д.

*Амфотерные гидроксиды* проявляют как основные, так и кислотные свойства. Поэтому амфотерный гидроксид можно рассматривать как основание и как кислоту. Например, гидроксиду алюминия соответствует основание  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и две кислоты: орто-  $\text{H}_3\text{AlO}_3$  и метаалюминиевые  $\text{HAlO}_2$ .

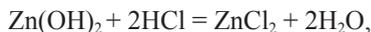
В водных средах амфотерные гидроксиды диссоциируют с образованием как катионов водорода ( $\text{H}^+$ ), так и гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ):



Получают амфотерные гидроксиды добавлением к раствору соли разбавленного раствора щелочи, например<sup>1</sup>



*Амфотерные гидроксиды* образуют соли при взаимодействии с кислотами, проявляя свойства *оснований*, например (рис. 1.8)



а при взаимодействии с основаниями они проявляют свойства *кислот*:



<sup>1</sup>Химические свойства амфотерных гидроксидов. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=Bz94XTA0wvE>

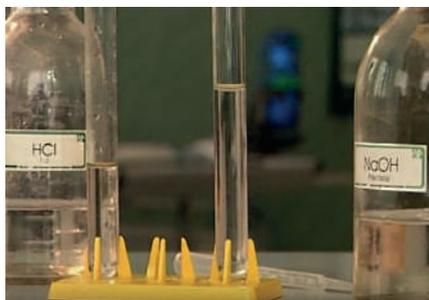


Рис. 1.8. Изучение кислотно-основных свойств амфотерных гидроксидов

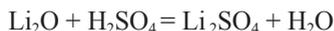
**Пример 1.** Написать формулы оксидов, которые соответствуют гидроксидам  $\text{LiOH}$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Доказать химические свойства оксидов.

*Решение*

1)  $\text{LiOH}$  – основание;  $\text{Li}_2\text{O}$  – основной оксид, так как  $\text{Li}$  – элемент IA подгруппы:

а) оксид растворяется в воде:  $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH}$ ;

б) проявляет основные свойства, т. е. взаимодействует с кислотами:

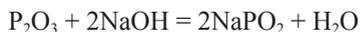


и кислотными оксидами, например  $\text{Li}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{LiNO}_3$ .

2)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  – кислота, так как  $\text{P}$  – неметалл, а  $\text{P}_2\text{O}_3$  – кислотный оксид:

а) оксиду соответствует кислота:  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_2$ ;

б) оксид проявляет кислотные свойства, т. е. взаимодействует с основаниями:



и с основными оксидами:  $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} = 2\text{KPO}_2$ .

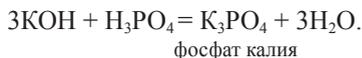
3)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – амфотерный гидроксид, ему соответствует  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – амфотерный оксид:

а) основные свойства оксид проявляет при взаимодействии с кислотами:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;

б) кислотные свойства оксид проявляет при взаимодействии с основаниями:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

*Соли* – продукты замещения атомов водорода кислоты на металл или гидроксид-ионов основания на кислотный остаток. В зависимости от состава различают соли нормальные (средние), кислые, основные, двойные, смешанные, оксосоли и комплексные<sup>1</sup>.

*Нормальные (средние) соли* – продукт полного замещения атомов водорода кислоты на металл, например



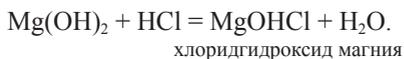
*Кислые соли* образуются при неполном замещении атомов водорода кислоты на металл<sup>2</sup>:



Кислые соли диссоциируют на основной и кислотный остаток по уравнению



*Основные соли* являются продуктом частичного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований на кислотные остатки. Их образуют только многокислотные основания ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и т. д.), так как они в водном растворе диссоциируют ступенчато, например



Существуют и другие типы солей: *двойные* (содержащие два различных катиона  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ); *смешанные* (в их составе присутствует два различных аниона  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ ); *комплексные* (содержащие сложные катионы и анионы  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ).

**Номенклатура солей.** В названиях солей и названии кислоты слово «водород» заменяется на название металла:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – тетраоксосульфат (VI) натрия,  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$  – триоксохлорат (III) кальция.

<sup>1</sup> Номенклатура солей [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.youtube.com/watch?v=zVW\\_fmFQeY](https://www.youtube.com/watch?v=zVW_fmFQeY).

<sup>2</sup> Химический опыт получения кислой соли [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=PU9gwL3Hh4U>.

Традиционно в химической литературе используются названия солей, указанные в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Номенклатура кислот и кислотных остатков

Кислота	Кислотный остаток	Название аниона
Соляная HCl	Cl <sup>-</sup>	Хлорид
Серная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сульфат
Азотная HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат
Азотистая HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитрит
Угльная H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Карбонат
Фосфорная H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Фосфат

Таким образом, если в названии кислот используются русские названия химических элементов, то в названиях солей – соответствующие латинские названия этих элементов.

*Названия кислых солей* имеют приставку *гидро-* (один атом водорода) или *дигидро-* (два атома водорода) к названию аниона:

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – гидрофосфат калия,

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – дигидрофосфат калия,

NaHCO<sub>3</sub> – гидрокарбонат натрия и т. д.

*Названия основных солей* имеют приставку *гидроксо-* или *дигидроксо-* к названию катиона металла:

AlOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат гидроксиалюминия;

Cr(OH)<sub>2</sub>Cl – хлорид дигидроксиохрома (III) и т. д.

*Названия оксосолей* имеют приставку *оксо-* или *диоксо-* к названию катиона металла:

BiOCl – хлорид оксовисмута (III);

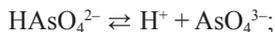
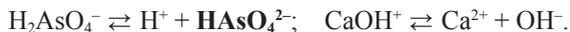
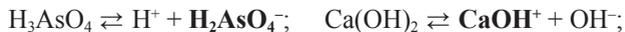
TiOBr<sub>2</sub> – бромид оксотитана (IV);

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат диоксоурана (VI).

**Пример 2.** Написать формулы солей, которые могут образоваться при взаимодействии H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> с Ca(OH)<sub>2</sub>. Привести названия этих соединений.

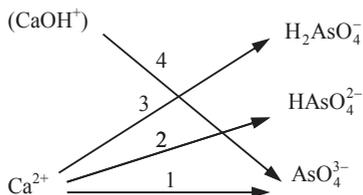
*Решение*

Для составления формул солей нужно написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и основания:



Кислых солей образуется на одну меньше, чем ионов  $\text{H}^+$  в кислоте, а основных солей – на одну меньше, чем  $\text{OH}^-$ -ионов в основании. Таким образом, при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно получить одну основную и две кислые соли и одну нормальную – среднюю соль.

Представим в виде схемы взаимодействие ионов:



1. Средняя соль:  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  – ортоарсенат кальция.
2. Кислая соль:  $\text{CaHAsO}_4$  – гидроортоарсенат кальция.
3. Кислая соль:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  – дигидроортоарсенат кальция.
4. Основная соль:  $(\text{CaOH})_3\text{AsO}_4$  – ортоарсенат гидроксокальция.

## Контрольные вопросы и упражнения

1. Дайте определение химическим понятиям атом, молекула, атомная и молекулярная масса, химический элемент, простое вещество, сложное вещество.
2. Что понимается под моделью химической реакции?
3. Приведите формулировки основных законов стехиометрии.
4. Укажите примеры ограничения действия закона постоянства состава, простых кратных отношений. Чем объяснить определенные границы применения законов?
5. Дайте определение химическим понятиям моль, молярный объем, эквивалент, молярная эквивалентная масса, фактор эквивалентности.
6. Какие правила классификации вам известны? Приведите их.

7. Предложите общую схему классификации неорганических соединений. Обоснуйте основание деления на каждом этапе.

8. Приведите примеры классификации кислот по следующим признакам: основность, летучесть, сила кислот, растворимость в воде, наличие атомов кислорода.

9. Укажите два признака, по которым можно провести классификацию соединений:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

10. Определите, какое правило нарушено в каждой классификации: «Сложные вещества классифицируют на оксиды, кислоты, соли, щелочи, нерастворимые в воде основания»; «Основные оксиды – это оксиды натрия, алюминия, марганца (II), серы, азота».

11. Как доказать кислотные (основные) свойства оксидов (гидроксидов)? Приведите примеры.

12. Приведите правила названия оксидов, гидроксидов, кислот по современной номенклатуре ИЮПАК.

## 2. СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

**Базовые понятия:** квантово-механическая теория строения атома, волновая функция, атомная орбиталь, квантовые числа, принцип Паули, правило Хунда, принцип Гейзенберга, принцип наименьшей энергии, правило Клечковского, периодичность в изменении свойств атомов элементов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

**Базовые операции:** умение записывать электронные и электронно-графические формулы атомов элементов Периодической системы в основном состоянии; выделять валентные электроны и определять степень окисления атомов элементов.

**Базовые методы:** прогнозирование химических свойств соединений элементов исходя из их электронной структуры атома.

### 2.1. Квантово-механическая модель строения атома

Свойства и законы движения макроскопических тел описываются законами Ньютона классической механики. Для микрообъектов эти законы не применимы. Развитие физической науки показало, что движение микрочастиц можно описать основными положениями возникшей в 20-е гг. XX в. квантовой (*волновой*) механики.

Современная теория строения атома, как и любая научная теория, включает *основание* (эмпирический базис: *научные факты*, которые показали несостоятельность существующих теорий; основные понятия), *ядро* (основные положения – постулаты, правила, принципы, законы; математический аппарат – основные уравнения), *следствия* (знания – круг явлений, объясняемых теорией), *предсказания* (объяснение неизвестных фактов), *границы применимости* теории.

**Научные факты, доказывающие сложность строения атомов.**

К началу XIX в. было установлен ряд научных фактов, говорящих о сложной структуре атомов: открытие катодных лучей (1879), фотоэффекта (1887), рентгеновских лучей (1895), явления радиоактивности (А. Беккерел, 1896). Первые два открытия говорили о наличии электро-

нов – частиц, имеющих отрицательный заряд ( $1,6 \cdot 10^{-16}$  Кл), а вторые два – о наличии в атоме положительной части. Наиболее важным было открытие Периодического закона Д. И. Менделеевым (1869). Для объяснения этих научных открытий нужна была модель строения атома.

В 1904 г. английский ученый Дж. Томсон предложил первую модель атома в виде положительно заряженного шара диаметром в  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}$  см), в который вкраплены небольшие по сравнению с размером шара электроны, нейтрализуя положительный его заряд (рис. 2.1). Однако данная модель не могла объяснить ряд экспериментальных данных, в частности природу линейчатых спектров атома, явление фотоэффекта, дифракции, интерференции электронов. Японский физик Х. Нагоока (1904) выдвинул идею о том, что атом имеет строение, напоминающее планету Сатурн с её кольцами.

Э. Резерфорд проводил опыты по рассеиванию  $\alpha$ -частиц, на основе которых предложил *ядерную модель атома* (1911). Он предполагал (рис. 2.2): 1) в центре атома расположено ядро, имеющее положительный заряд, в котором сосредоточена почти вся масса атома; 2) вокруг ядра по орбитам с большой скоростью движутся электроны, число которых равно величине заряда ядра; 3) размеры атомного ядра на много порядков меньше размера самого атома (соответственно,  $10^{-12}$  и  $10^{-8}$  см).

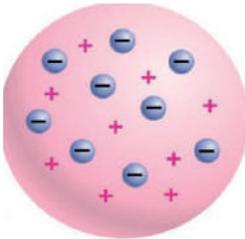


Рис. 2.1. Пудинговая модель атома

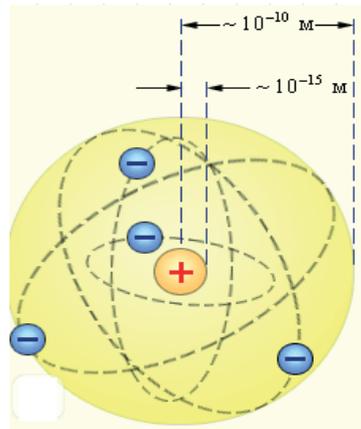


Рис. 2.2. Планетарная модель атома

Однако модель Э. Резерфорда имела ряд недостатков, в частности не могла объяснить устойчивость самого атома, так как по законам классической электродинамики движущийся электрон должен непрерывно излучать энергию и вследствие этого упасть на ядро; плавное изменение энергии электронов в атоме не согласовывалось с наличием у атомов линейчатых спектров.

Для объяснения дискретного характера линейчатых спектров в 1913 г. датский ученый Нильс Бор предложил модель атома, *выходящую за рамки классической физики*. Он опирался на идею немецкого ученого Макса Планка о квантовании энергии, который установил (1900 г.), что всякое излучение и поглощение световой энергии происходит малыми порциями – *квантами* (или фотонами)  $E = h \cdot \nu$ , энергия которого пропорциональна частоте излучения световой энергии  $\nu$ . Коэффициент пропорциональности ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с) был назван **постоянной Планка**. Таким образом, в науку было введено понятие кванта света, фотона, отражающего не только волновую, но и корпускулярную природу света.

*Постулаты* Н. Бора (рис. 2.3):

1. Электрон в атоме может двигаться вокруг ядра, излучая энергию не по любым орбитам, а только по определенным (стационарным) орбитам, на которых соблюдается соотношение

$$mvr = h \cdot n / 2\pi,$$

где  $\pi$  – постоянная, равная 3,14;  $n$  – число, принимающее значение 1, 2, 3, ...,  $\infty$ , которое Бор назвал *главным*.

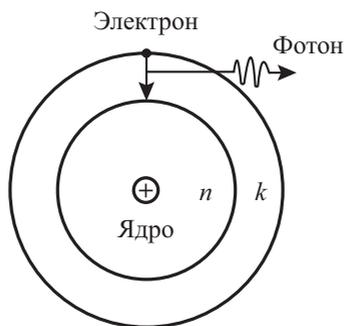


Рис. 2.3. Модель атома по Бору

Исходя из этого постулата, Бор рассчитал радиус первой орбиты и скорость вращения электрона на этой орбите.

2. При переходе с одной стационарной орбиты на другую атом излучает или поглощает энергию в виде светового кванта, определяемого разностью энергий этих состояний:  $E_n - E_m = h\nu$ , где  $E_n$ ,  $E_m$  – энергия электрона на ближней и дальней орбите соответственно.

Кроме этого, были предложены и другие модели атома; например, Зоммерфельд (1915 г.) обосновал возможность движения электронов по «эллиптическим» орбитам. Это позволило объяснить на основе опытов некоторые факты, например раздвоение спектральных линий атома водорода. Хотя теория Бора была революционным шагом в представлениях об атоме, однако она не могла объяснить энергетические характеристики атомов с двумя и более электронами, расщепление спектральных линий в магнитном поле – эффект Зеемана. Но несмотря на эти недостатки, *идея Н. Бора о квантовании и стационарных состояниях легли в основу современного описания строения атома с позиции квантовой механики.*

В 1913 г. ученик Резерфорда Мозли установил, что заряд ядра атома численно равен порядку номеру элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, а в свою очередь, заряд ядра определяет электронную конфигурацию атома. Ядро состоит из протонов и нейтронов, называемых нуклонами. *Протон* – ядерная частица с положительным зарядом, равным  $1,6 \cdot 10^{-19}$  кулонов, условно принятый за +1. Масса протона равна  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г, т. е. 1,0078 у. е., спин протона (ядра атома водорода) равен +1/2. *Нейтрон* – ядерная частица, не имеющая заряда, массой 1,0087 у. е. Спин равен –1/2.

Согласно *протонно-нейтронной* теории строения ядра (Д. Иваненко, В. Гейзенберг, 1932 г.) ядро характеризуется  $Z$  – порядковым номером, который определяет число протонов;  $A$  – массовым числом, которое определяет сумму протонов и нейтронов и приблизительно равно атомной массе элемента.

В 1920 г. ядро атома водорода было признано элементарной частицей, которую Э. Резерфорд назвал *протоном* (т. е. первый). В 1932 г. были открыты частицы, входящие в состав ядра, которые были названы учеником Э. Резерфорда Джеймсом Чедвиком *нейтронами*. Д. Иваненко и В. Гейзенберг независимо друг от друга разработали *протонно-нейтронную теорию строения* ядра атома: число протонов равно заряду ядра и порядковому номеру элемента (1932 г.).

*Химический элемент* – это вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра.

*Изотопы* – разновидность элемента, ядра атомов которого имеют разные массовые числа, например:  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{18}_8\text{O}$ ;  $^1_1\text{H}$ ,  $^2_1\text{H}$ ,  $^3_1\text{H}$ .

*Изобары* – изотопы разных элементов, ядра атомов которых имеют одинаковые массовые числа, например:  $^{54}_{24}\text{Cr}$ ,  $^{526}_{26}\text{Fe}$ ;  $^{112}_{48}\text{Cd}$ ,  $^{112}_{50}\text{Sn}$ .

Установлено, что при образовании ядра из протонов и нейтронов происходит уменьшение массы за счет выделения огромного количества энергии, а она, как известно, эквивалентна массе ( $E = mc^2$ ). Это явление получило название дефекта массы ядра, а выделяющаяся энергия является мерой его прочности.

В 1896 г. французским ученым Бекерелем было установлено явление естественной радиоактивности – самопроизвольный распад ядра с выделением  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучей.

В 1934 г. Ирен и Фредерик Жолио-Кюри была открыта искусственная радиоактивность, т. е. распад ядер изотопов, которые в природе не встречаются и могут быть получены искусственным путем.

В процессе  $\alpha$ -распада ядро испускает  $\alpha$ -частицу, т. е. ядро атома гелия  $^4_2\text{He}$  ( $\text{He}^{2+}$ ).

В процессе  $\beta$ -распада ядро испускает электрон  $\beta^-$ , образующийся в результате превращения нейтрона в протон, или позитрон  $\beta^+$ , образующийся в результате превращения протона в нейтрон. Возможен также третий вид  $\beta$ -распада – захват ядром электрона из электронной оболочки своего атома ( $F$ -захват). Во всех случаях  $\beta$ -распад сопровождается испусканием нейтрино  $\nu$  или антинейтрино ( $\bar{\nu}$ ).

$\gamma$ -лучи – это излучение очень короткой длины, т. е. высокой частоты.

Дальнейшие открытия легли в основу *квантовой механики* – базис *современной квантово-механической модели строения атома*.

1. Было экспериментально установлено *двойственная природа световых частиц (фотонов)*; в частности, явление фотоэффекта позволило рассматривать движение фотонов как движение частиц – *корпускул*, а явления дифракции, интерференции света как *волновое* движение.

Наблюдая дифракцию электронов на решетке NaCl, Девиссон, Джермер, П. С. Тартаковский опытным путем доказали волновые свойства электронов (1927–1928 гг.). Исходя из уравнения Луи де Бройля (1924 г.) можно рассчитать длину волны ( $\lambda$  – лямда), которая соответствует частице с массой покоя  $m$  и движущейся со скоростью  $v$ :

$$\lambda = h/mv.$$

Это уравнение французский ученый вывел из уравнений Планка ( $E = h\nu$ ) и Эйнштейна ( $E = mc^2$ ) и установил связь между *корпускулярными и волновыми свойствами электрона*. Таким образом, экспериментально был подтвержден *корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц*.

2. *Принцип неопределенности* был предложен в 1925 г. немецким ученым Гейзенбергом, согласно которому микрочастицы подчиняются вероятностным законам, т. е. для *микрообъекта невозможно с достаточной точностью определить её положение (координату  $x$ ) и скорость  $v$* :

$$\Delta x \Delta v = h / (2\pi m),$$

где  $\Delta x$  – неопределенность координаты;  $\Delta v$  – неопределенность скорости.

В связи с этим в квантовой химии представление об атоме с определенными орбиталями заменяется представлением о *вероятностном нахождении электрона в той или иной части атома*.

3. *Волновая функция. Понятие орбитали*. Для описания свойств микрочастиц нужен специальный математический аппарат. В 1926 г. австрийский ученый Эрвин Шредингер, опираясь на представления квантовой механики, предложил модель, которая описывает движение электрона в атоме в виде стоячей волны, и для этого использовать волновую функцию  $\Psi$ .

Физический смысл имеет квадрат волновой функции  $\Psi^2$ , характеризующей *вероятностное положение электрона в некоторой области пространства атома*. Различная плотность вероятности в разных точках пространства позволяет трактовать электрон как нечто размазанное вокруг ядра в виде так называемого *электронного облака*. Именно поэтому в квантовой механике вместо понятия «орбита» используется понятие «орбиталь», характеризуя *вероятностный* характер электрона. *Орбиталь* – это область пространства около ядра, в котором вероятность нахождения электрона более 90 %. Для расчета волновой функции используется уравнение Шредингера, устанавливающее взаимосвязь волновой функции электрона  $\Psi$  с его полной  $E$  и потенциальной  $U$  энергией:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - U) \Psi = 0,$$

где  $\nabla^2\Psi$  (*набла*) – сумма вторых частных производных волновой функции по трем координатам пространства  $x, y, z$ .

Уравнение Шредингера может быть решено лишь для атома водорода или для одноэлектронных ионов. Для более сложных атомов данное уравнение решается приближенными методами. Решением уравнения является набор волновых функций  $\Psi$ , характеризующих состояние атомных орбиталей (АО). Каждая АО зависит от трех пространственных координат электрона в пространстве атома и характеризуется значениями трех квантовых чисел ( $n, \ell, m_\ell$ ), которые и являются корнями решения уравнения Шредингера.

**Квантовые числа.** *Главное* квантовое число  $n$  (ввел Н. Бор в 1913 г.) характеризует энергию электронов в атоме, т. е. размер орбитали и принимает значения 1, 2, 3, ... или буквенные значения  $K, L, M, \dots$ . Электроны с одинаковым значением  $n$  образуют энергетический уровень, равный номеру периода в Периодической таблице элементов. Наименьшей энергией обладает ближайший к ядру уровень  $n = 1$ , называемый  $K$ -слоем, затем идет  $L$ -слой ( $n = 2$ ) и т. д.

*Орбитальное* квантовое число  $\ell$  характеризует величину орбитального момента количества движения электрона на орбитали. С другой стороны,  $\ell$  определяет *энергию электрона* на подуровне, *форму орбитали*, зависит от  $n$  и может принимать значения от 0 до  $(n - 1)$ , которые вместо 0, 1, 2, 3 и т. д., обозначаются буквами английского алфавита: s, p, d, f и т. д.

Если  $n = 1$ , то  $\ell = 0$ , следовательно, первый энергетический уровень содержит один s-подуровень;  $n = 2$ , то  $\ell = 1, 0$ , следовательно, второй энергетический уровень содержит два подуровня (s и p), и т. д.

Электроны на s-подуровне ( $\ell = 0$ ) называют s-электронами, имеющими сферически симметричную форму; p-электроны ( $\ell = 1$ ) образуют гантелеобразные облака; d- ( $\ell = 2$ ) и f-электроны ( $\ell = 3$ ) имеют более сложные структуры (рис. 2.4).

*Магнитное квантовое число*  $m_\ell$  определяет направление орбитального момента электрона, т. е. характеризует ориентацию орбитали в пространстве, зависит от  $\ell$  и принимает значение от  $-\ell$  до  $+\ell$ , включая 0, и как следствие, число значений  $m_\ell$  равно числу орбиталей на подуровне (рис. 2.4).

Число значений магнитного квантового числа равно  $2\ell + 1$ .

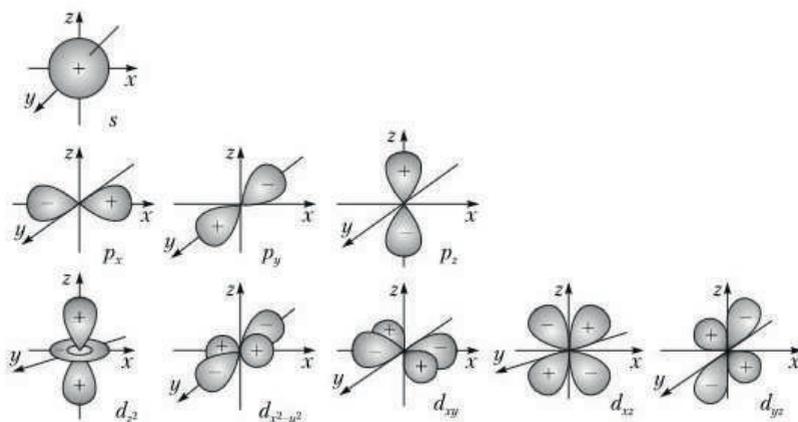


Рис. 2.4. Формы s-, p- и d- электронных облаков (орбиталей) [7]

Значения орбитального квантового числа $\ell$ (подуровень)	Значения магнитного квантового числа $m_\ell$	Число орбиталей на подуровне
0 (s)	0	1
1 (p)	-1 0 +1	3
2 (d)	-2 -1 0 +1 +2	5
3 (f)	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7

Для s-электронов  $m_\ell = 0$ , т. е. принимает одно значение, следовательно, орбиталь сферическая и одна; для p-электронов возможны три значения  $m_\ell = -1, 0, +1$  и, следовательно, три ориентации гантелеобразных орбиталей по осям координат  $p_x, p_y, p_z$ , т. е. три орбитали; для d-электронов возможны пять значений  $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$ , т. е. пять орбиталей  $d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ ; для f-электронов возможны семь значений  $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ , т. е. семь орбиталей.

Состояние электрона с определенным значением квантовых чисел образует атомную орбиталь АО. Энергетический уровень состоит из подуровней (s, p, d, f), внутри которых находится совокупность орбиталей.

Спиновое квантовое число – спин ( $m_s$ ) характеризует собственный момент количества движения, которое может принимать лишь два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$  (спин имеет два противоположных направления). Условное обозначение  $\uparrow\downarrow$ . Это число связано со спином электронов.

Совокупность квантовых чисел представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Квантовые числа

Квантовое число	Главное	Орбитальное	Магнитное	Спиновое
Символ	$n$	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$
Возможные значения	1, 2, 3, ...	0, 1, 2... $(n-1)$	$-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$	$+1/2, -1/2$
Физический смысл	Энергия и размер АО	Форма АО $\ell$ : 0 1 2 3 4 s p d f g	Ориентация АО	Собственный момент электрона

Рассмотрим, как распределяются электроны в многоэлектронном атоме.

## 2.2. Распределение электронов в многоэлектронных атомах

Распределение электронов по АО называют *электронной конфигурацией* атома, порядок заполнения уровней и подуровней электронами происходит в соответствии с принципами<sup>1</sup>.

Согласно принципу *наименьшей энергии* заполнение электронных орбиталей происходит последовательно в порядке увеличения их энергии.

Заполнение происходит в соответствии с экспериментально установленным рядом, который называют спектрохимическим:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \cong 3d < 4p < 5s \cong 4d < 5p < 6s \cong 5d^1 \cong 4f < < 5d^{2-10} < 6p < 7s \cong 6d^1 \cong 5f < 6d^{2-10}.$$

Часто пользуются эмпирическими *правилами Клечковского*: АО заполняется в порядке увеличения суммы  $(n + \ell)$ .

Подуровень	1s	2s	2p	3s	3p	4s
$n$	1	2	2	3	3	4
$\ell$	0	0	1	0	1	0
$n + \ell$	1	2	3	3	4	4

<sup>1</sup> Принцип – это утверждение, которое сформулировано на основе экспериментов, наблюдений и является «началом» для дальнейших выводов и утверждений [И. Ньютон, Википедия].

*При равенстве сумм  $(n + \ell)$  заполнение производится последовательно в направлении возрастания главного квантового числа.*

В 1925 г. Пауль выдвинул постулат<sup>1</sup>: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.*

Например, запишем набор квантовых чисел для электронов 1s<sup>2</sup> подуровня:

$$n = 1$$

$$\ell = 0$$

$$m_\ell = 0$$

$$s = +1/2 \text{ и } s = -1/2,$$

т. е. при одинаковых значениях трех квантовых чисел значения спинового квантового числа должны быть различными  $+1/2$  и  $-1/2$ , что графически можно представить  $\boxed{\uparrow\downarrow}$  или  $\uparrow\downarrow$ .

Следствие из принципа Пауля: *на одной орбитали могут находиться два электрона только с противоположно направленными спинами.*

Максимальная емкость АО  $2\bar{e}$ . Тогда максимальная емкость s-подуровня  $2\bar{e}$  ( $s^2$ ); p-подуровня –  $6\bar{e}$  ( $p^6$ ); d-подуровня –  $10\bar{e}$  ( $d^{10}$ ); f-подуровня –  $14\bar{e}$  ( $f^{14}$ ).

Максимальное число электронов на подуровне –  $2(2\ell + 1)$ , на уровне  $2n^2$ .

Максимальное число электронов на первом энергетическом уровне ( $n = 1$ ), содержащем 1s-подуровень,  $2\bar{e}$ ; на втором  $n = 2$  (2s, 2p) –  $8\bar{e}$ ; на третьем  $n = 3$  (3s, 3p, 3d) –  $18\bar{e}$ ; на четвертом  $n = 4$  (4s, 4p, 4d, 4f) –  $32$  и т. д.

Порядок заполнения подуровня электронами подчиняется **правилу Хунда**: *электроны заполняют подуровни таким образом, чтобы суммарный спин их был максимальным.*

Значит, электроны заполняют вначале все свободные орбитали с одинаковыми спинами, а затем с противоположными:



p-подуровень

$$\sum m_s = 3/2$$



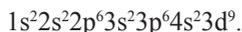
d-подуровень

$$\sum m_s = 5/2$$

<sup>1</sup> Постулат (от лат. postulatatum – требование) – положение, суждение, утверждение, принимаемое в рамках какой-то научной теории за истинное в силу очевидности [Философская энциклопедия. Электронный ресурс].

*Электронные формулы* позволяют указать распределение электронов по уровням, подуровням, орбиталям. Они могут быть *полными, краткими, электронно-графическими*.

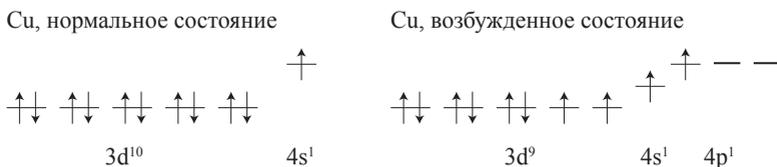
*Полная электронная формула* показывает расположение всех электронов в атоме. Составим полную электронную формулу атома элемента, содержащего 29 электронов, используя принцип наименьшей энергии:



Общее число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов ( $Z = 29$ ), т. е. Cu.

*Краткая электронная формула* отражает валентные электроны, для данного элемента она имеет вид  $4s^2 3d^9$ . Так как энергетически выгодное состояние в атоме  $d^5$  и  $d^{10}$ , то будет происходить «провал электронов» и тогда краткая электронная формула будет  $4s^1 3d^{10}$ .

*Электронно-графическая формула* записывается для внешнего валентного слоя атома в нормальном и возбужденном состояниях и позволяет определить его валентность (степень окисления) атома. Так как валентность элемента *определяется количеством неспаренных электронов* на внешнем уровне, значит, медь может проявлять валентность, равную 1, 2, 3:



### 2.3. Периодический закон и Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева

Значительный вклад в систематизацию химических элементов внесли И. В. Дёберейнер (закономерности атомного веса первой «триады» элементов, 1817), Ю. Л. Мейер (таблица из 28 элементов согласно их валентности, 1864) и другие ученые. Однако Д. И. Менделеев в 1869 г. установил периодичность в изменении свойств известных

63 элементов с возрастанием их атомной массы: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов.*

В дальнейшем этот основополагающий закон получил подтверждение на базе квантово-механических положений, трудов Г. Мозли, Э. Резерфорда и Д. Чедвика, показавших, что заряд ядра элемента (выраженный в единицах заряда электрона) численно равен порядковому номеру элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева. В связи с этим современная формулировка Периодического закона следующая: *свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.*

*Физический* смысл Периодического закона проявляется в том, что периодические изменения свойств элементов обусловлены повторением их электронной конфигурации атомов с увеличением заряда ядра. Данный закон имеет графическое изображение в Периодической таблице, в которой все элементы расположены в порядке увеличения заряда их ядра. В ней химические элементы по структуре невозбужденного атома подразделяются (классифицируются) на естественные группировки, что позволяет Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева определять *естественной\** (научной) классификацией элементов (прил. 1). В ней выявлены и зафиксированы закономерные связи между атомной массой и свойствами (валентность, формулы оксидов, гидроксидов) элемента и его соединениями.

По числу электронных слоев в атоме элементы делятся на 7 периодов, из которых 1, 2, 3 – малые периоды, состоящие из одного ряда, остальные – большие периоды, состоящие из двух рядов (прил. 1).

*Период* представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит последовательное заполнение одинаковых электронных уровней. Различие в последовательности заполнения электронных слоев (внешних и более близких к ядру) объясняет причину различной длины периодов: в первом периоде всего два элемента (H и He), во втором и третьем – по восемь, в четвертом и пятом – по 18, в шестом – 32, седьмой период не завершен. По способу заполнения внешней электронной оболочки атома элементы в системе делятся на s-, p-, d-, f-элементы.

*Первый период* состоит только из двух s-элементов: H и He, в атомах которых заполняется электронами 1s-подуровень (K-оболочка).

*Второй период* ( $n = 2$ ) состоит из 8 элементов, в атомах которых заполняется второй энергетический уровень (L-оболочка), содержащий  $2s2p$ . Первые два s-элемента Li ( $2s^1$ ) и Be ( $2s^2$ ), остальные шесть p-элементы от B ( $2s^22p^1$ ) до F ( $2s^22p^5$ ), так как у них происходит заполнение p-подуровня. Заканчивается период элементом Ne ( $2s^22p^6$ ), у которого полностью заполнен 2p-подуровень.

*Третий период* состоит из 8 элементов, в атомах которых заполняется частично M-слой ( $n = 3$ ), состоящий из 3s-, 3p- и 3d-подуровней. У двух первых элементов (Na и Mg) заполняются 3s-орбитали ( $3s^{1-2}$ ), у шести последних (Al – Ar) – 3p-орбитали ( $3s^23p^{1-6}$ ). Хотя на третьем уровне имеется 3d-подуровень, он остается незаполненным, так как его энергия несколько выше, чем 4s-подуровня. Поэтому начинается следующий *четвертый период*.

*Четвертый период* состоит из 18 элементов, в атомах которых заполняется N-слой ( $n = 4$ ), состоящий из 4s-, 3d-, 4p-подуровней. Первые два s-элемента (K и Ca), так как заполняется 4s-подуровень. У следующих d-элементов электроны заполняют 3d-подуровень предыдущего слоя (от Sc  $4s^23d^1$  до Zn  $4s^23d^{10}$ ). От Ga (галлия) до Kr (криптона) заполняется 4p-подуровень ( $4s^23d^{10}4p^{1-6}$ ). Период завершается криптоном, у которого заканчивается формирование 4p-подуровня ( $4s^23d^{10}4p^6$ ). 4d- и 4f-орбитали у атомов 4 периода есть, но остаются незаполненными.

Следует отметить, что у атома Cr вместо электронной конфигурации  $4s^23d^4$  имеет место  $4s^13d^5$ . Такое явление получило название «*провала*» электрона (переход электронов с s- на d-подуровень) и обусловлено стремлением атомов приобрести устойчивые конфигурации  $d^5$ ,  $d^{10}$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$ . «Провал» электронов наблюдается и у других атомов, например у атомов Cu, Nb, Mo, Pt, Pd.

*Пятый период* аналогичен четвертому периоду. Он начинается с s-элемента рубидия  $5s^1$  и заканчивается p-элементом ксеноном  $5s^24d^{10}5p^6$ , включает в себя также десять 4d-элементов (от иттрия до кадмия).

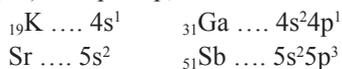
В *шестом периоде* после заполнения 6s-подуровня у лантана начинается формирование 5d-подуровня. Однако уже у следующего элемента энергетически выгоднее становится формирование 4f-подуровня, поэтому после лантана (La) следует 14 f-элементов (лантаноидов): от церия Ce  $6s^24f^25d^0$  до лютеция Lu  $6s^2 4f^{14}5d^1$ . Затем продолжается за-

полнение 5d-подуровня, а далее – 6p-подуровня. Период завершает радон с электронной конфигурацией  $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$ .

*Седьмой период* начинается и продолжается аналогично шестому периоду, однако формирование его не завершено. Он содержит декаду из 6d-элементов и четырнадцать 5f-элементов (актиноидов). К настоящему времени известно 118 элементов.

*Группы* объединяют атомы элементов, имеющих подобную конфигурацию валентного слоя с одинаковым количеством электронов, их называют *электронными аналогами*. Периодическая система состоит из 8 групп, *номер группы соответствует количеству валентных электронов атома элементов*, принимающих участие в образовании химических связей с другими атомами (физический смысл номера группы) и указывает высшую степень окисления элементов. Каждая группа состоит из двух подгрупп: главной А и побочной В.

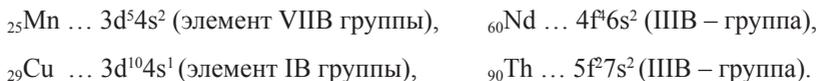
В *главной подгруппе А* расположены s- ( $ns^{1-2}$ ) и p-элементы ( $ns^2 np^{1-6}$ ). Например,



Для атома сурьмы (Sb) валентные электроны  $5s^2 3p^3$ , на внешнем слое 5 электронов, расположен в VA подгруппе; атом К  $\dots 4s^1$  на внешнем слое 1 электрон, элемент IA группы и т. д.

В *побочных подгруппах В* расположены d-, f-элементы, у которых *валентными* электронами являются, соответственно, s-электроны внешнего и d-электроны предвнешнего слоя ( $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$ ) или s-электроны внешнего и f-электроны третьего снаружи слоя ( $(n-2)f^{2-14} ns^2$ ), где  $n$  – номер периода, в котором находится элемент.

В группу VIII включаются все элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) и их аналоги – платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие на внешнем s-подуровне по одному электрону, относятся к IB группе, а цинк и его аналоги – к IIB группе. В соответствии с особенностями электронных структур элементы семейства 4f- (лантаноиды) и 5f- (актиноиды) помещают в IIIВ группу. Например,



«провал электронов»

Таблица 2.2

Характерные степени окисления элементов

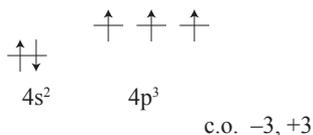
Период	Номер группы						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H						
2	Li	Be	B	C	N	O	F
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra	–	–	–	–	–
Положительная с.о.	+1	+2	+3, +1	+4, +2	+5, +3	+6, +4	+7, +5, +3, +1
Отрицательная с.о.			–3	–4	–3	–2	–1

Все элементы условно делят на металлы, у атомов которых на последнем слое находится 1–3 электронов, неметаллы, у атомов которых на последнем слое находится 4–7 электронов, и благородные газы, у атомов которых на последнем слое находится 8 электронов; исключения составляют H, B – неметаллы и He – благородный газ (табл. 2.2).

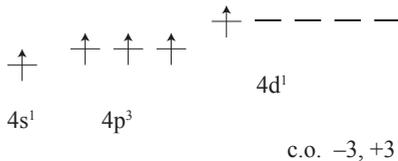
Металлы могут проявлять положительную степень окисления (с.о.), а неметаллы как положительную, так и отрицательную. *Положительная* степень окисления проявляется в способности атома металла (неметалла) отдать электроны с внешнего валентного уровня, проявляя *восстановительные* свойства, например у  ${}_{23}\text{V} \dots 3d^34s^2$  (элемент VB группы) степени окисления +2, +3, +4, +5.

Атомы неметаллов способны как отдавать, так и принять электроны до  $8\bar{e}$ , а следовательно, имеют *положительные* и *отрицательные* степени окисления. Например, мышьяк  ${}_{33}\text{As} \dots 4s^24p^3$  (элемент IIIA группы) может проявлять степени окисления +3, +5, –3:

As, нормальное состояние



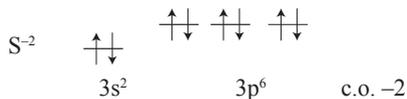
As, возбужденное состояние



Однако следует отметить, что четкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, так как многие элементы обладают как металлическими, так и неметаллическими свойствами, например Sn, Pb и др.

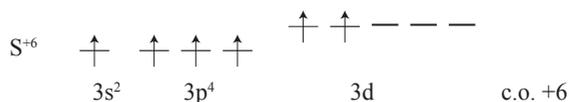
В свободном состоянии степень окисления элемента равно нулю ( $O_2^0$ ,  $N_2^0$ ,  $Cl_2^0$ ,  $Al^0$ ,  $Cu^0$ ,  $Na^0$ ). Таким образом, *степень окисления* (с.о.) атома в молекуле есть условный заряд атома в молекуле, рассчитанный исходя из того, что молекула состоит из ионов.

*Отрицательная степень окисления* характерна для неметаллов и равна числу электронов, которое может *принять* атом для завершения электронного слоя (до 8 электронов). Например, атом серы имеет отрицательную с.о., равную  $-2$ :



В периоде она уменьшается (от  $-4$  до  $-1$ ), а в главных подгруппах сверху вниз её устойчивость также уменьшается (от  $C^{-4}$  к  $Pb^{-4}$ ).

*Положительная степень окисления* определяется числом отданных электронов от данного атома, которая часто совпадает с его валентностью. Например, *высшая степень окисления* атома серы (S) равна  $+6$ , т. е. числу неспаренных электронов, который атом может отдать:



*Высшая степень окисления* элемента, как правило, совпадает с номером группы, в которой расположен элемент.

Следовательно, в *периоде* слева направо она увеличивается ( $Na^{+1}$  –  $Cl^{+7}$ ). В больших периодах такое изменение повторяется дважды, т. е. в каждом ряду ( $K^{+1}$  –  $Fe^{+6}$ ,  $Cu^{+1}$  –  $Vr^{+7}$ ). Исключение составляют O ( $+2$ ), фтор (0, так как он не имеет положительной степени окисления), элементы, высшая степень окисления которых меньше номера группы, Co,

Ni (+3), Rh, Pd, Ir, Pt (+4), а также элементы, высшая степень окисления которых больше номера группы, Cu, Ag, Au (+3).

В *главных подгруппах* сверху вниз *устойчивость высшей степени окисления уменьшается* ( $Al^{+3} \rightarrow Tl^{+1}$ ), а в *побочных* *возрастает* ( $Cr^{+3} \rightarrow W^{+6}$ ).

*Валентные электроны* позволяют определить положение элемента в Периодической таблице (период, группа, подгруппа), семейство (s-, p-, d-, f-), природу атома (металл или неметалл), валентные возможности, степени окисления, формулу высшего оксида и гидроксида, их кислотно-основной характер, водородное соединение.

## 2.4. Периодичность свойств атомов элементов и их соединений

Периодичность изменения свойств означает повторение электронных структур атомов, физических и химических свойств элементов и их соединений через правильные интервалы. К основным характеристикам атома относятся радиус атома ( $r_a$ ), энергия (потенциал) ионизации (I), энергия сродства к электрону (E), электроотрицательность (ЭО).

*Горизонтальная* периодичность (в *периодах* с увеличением атомной массы) металлические (восстановительные) свойства уменьшаются, а неметаллические (окислительные) – возрастают, так как радиусы атомов уменьшаются. Кислотные свойства оксидов, гидроксидов усиливаются, основные – уменьшаются.

*Вертикальная* периодичность (в *главных подгруппах* с увеличением радиуса) металлические (восстановительные) свойства увеличиваются, а неметаллические (окислительные) – уменьшаются; у d-элементов (кроме 3В) восстановительные уменьшаются. Основные свойства оксидов, гидроксидов усиливаются, а кислотные уменьшаются.

**Атомные радиусы.** Вследствие волновой природы электронов атом не имеет строго определенных границ, что не позволяет измерить абсолютные размеры *атома*. В расчетах пользуются так называемым *эффективным* или *кажущимся* радиусами ( $r_a$ ), который является теоретически рассчитанным значением расстояния от ядра до наиболее

удаленного от него максимума электронной плотности, или половиной расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах.

Радиус нейтрального атома больше радиуса положительного иона и меньше радиуса отрицательного иона, например:

Элементы, ионы	Mn	Mn <sup>2+</sup>	S	S <sup>2-</sup>
Радиусы, Å	1,3	0,8	1,02	1,74

Это объясняется тем, что в положительном ионе (катионе) заряд ядра действует на меньшее число электронов, притягивая их ближе к себе. В отрицательном ионе (анионе) электронное облако расширено за счет электронов.

В *периодах* с увеличением заряда ядра ( $Z$ ) радиусы атомов (ионов) **уменьшаются**, так как возрастает заряд ядра атомов, например  $r_a(\text{Li}) = 155$  пм,  $r_a(\text{F}) = 71$  пм (в 22 раза).

В *главных подгруппах* (IIIB) радиусы атомов сверху вниз **увеличиваются**, так как возрастает число энергетических уровней, например  $r_a(\text{Li}) = 155$  пм,  $r_a(\text{Cs}) = 268$  пм (в 1,7 раза).

В *побочных подгруппах* радиусы атомов d-элементов от первого ко второму возрастают, а от второго к третьему уменьшаются или остаются неизменными за счет заполнения внутренних энергетических подуровней, так называемого «лантаноидного сжатия», например  $r_a(\text{Ti}) = 146$  пм,  $r_a(\text{Zr}) = 160$ ,  $r_a(\text{Hf}) = 159$  пм.

Увеличение радиусов при возрастании заряда ядра в подгруппах s- и p-элементов больше чем в подгруппах d-элементов. Например, в V группе:

p-элементы	Z	r, нм	d-элементы	Z	r, нм
As	33	0,148	V	23	0,134
Sb	51	0,161	Nb	41	0,145
Bi	83	0,182	Ta	73	0,147

**Энергия (потенциал) ионизации.** Это количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома (I):

$$\text{Э}^\circ - e = \text{Э}^+ + I.$$

Единица измерения кДж/моль или эВ/атом. Измеряют её путем бомбардировки атомов электронами, ускоренными в электрическом поле.



Элементы	Li	O	F	I
Сродство к электрону (E), эВ	0,59	1,47	3,52	3,08

Сродство к электрону характеризует неметаллические свойства и, следовательно, окислительную активность элемента. Чем больше сродство к электрону, тем выше окислительная способность простого вещества, следовательно, в периодах она усиливается, а в главных подгруппах ослабевает. Из вышесказанного следует, что каждый период начинается с типичного металла, а заканчивается типичными неметаллами.

*Электроотрицательность* (ЭО) – фундаментальное химическое свойство атома, позволяющее оценить способность атома данного элемента перетягивать к себе электронную плотность, электроны. Очевидно, что ЭО зависит от энергии ионизации атома и сродства к электрону. Р. Малликен теоретически обосновал электроотрицательность атома как полу-сумму его энергии ионизации и сродства к электрону:  $ЭО = 1/2 (I + E)$ .

Имеется около 20 шкал электроотрицательности, в основу расчета значений которых положены разные свойства веществ. Значения электроотрицательностей разных шкал отличаются, но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательностей примерно одинаково. Первая и широко известная шкала относительной атомной отрицательности разработана американским химиком Л. Полингом (табл. 2.3).

Таблица 2.3

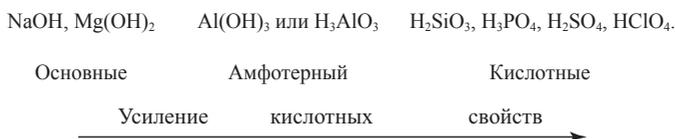
Относительная электроотрицательность элементов (Л. Полинг)

H 2,1											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		
Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
Na 0,9	Mg 1,2	K 0,8	Ca 1,0	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5		
Cs 0,7	Ba 0,9	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2		
Fr 0,86	Ra 0,97																

В периодах ЭО увеличивается, в подгруппах – уменьшается за счет аналогичного изменения энергии ионизации и сродства к электрону. По ЭО элементы располагаются в следующий ряд (по Л. Полингу, США):

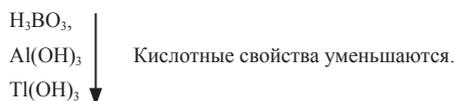
F(4,0), O (3,5), N (3,0), Cl (3,0), Br (2,8), S (2,5), I (2,5), Se (2,4), P (2,1) и т. д.

**Кисотно-основные свойства оксидов, гидроксидов.** В периоде с увеличением атомной массы основной характер оксидов и гидроксидов постепенно ослабевает, переходя в амфотерный, а затем в кислотный, усиливающийся к концу периода вследствие уменьшения радиусов атомов и ионов. Например:

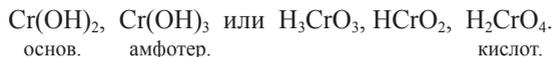


Аналогичный характер изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов наблюдается и для элементов других периодов.

В подгруппах сверху вниз усиливается основной характер оксидов и гидроксидов и ослабляется кислотный характер, что объясняется увеличением радиуса элементов и ослаблением связи Э-О. Например,



С увеличением степени окисления элемента кислотные свойства его оксидов и гидроксидов усиливаются, а основные ослабевают. Например,



Связь Э-О с увеличением степени окисления элемента упрочняется, и таким образом усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов.



ложение неизвестных элементов, величины атомных весов и значение валентности ряда элементов; позволяет предсказать новые элементы, новые соединения и их свойства; отражает диалектические законы перехода количества в качество (электроны-элементы), единства и борьбы противоположностей (металлические и неметаллические свойства элементов), отрицания отрицания (переход от одного периода к другому, связанный с образованием нового электронного слоя и отрицанием свойств предыдущего слоя).

## Контрольные вопросы и упражнения

1. Выделите структуру современной теории строения атома (*основание, ядро, следствия, предсказания, границы применимости*).

2. Сформулируйте понятия электронное облако, атомная орбиталь. Объясните физический смысл квантовых чисел.

3. Дайте определение понятиям закон, принцип, правило. Объясните принцип Паули, правило Хунда, принцип наименьшей энергии.

4. Укажите особенность Периодического закона Д. И. Менделеева.

5. Объясните структуру Периодической системы с точки зрения строения атома. Что такое период, группа, подгруппа?

6. Почему Периодическую систему элементов Д. И. Менделеева называют естественной классификацией? Укажите признак классификации.

7. Разъясните физический смысл периодичности. Укажите, как изменяется атомный радиус, энергия ионизации, электроотрицательность:

а) от магния к хлору;

б) от бериллия к фтору;

в) от магния к барию.

8. Укажите причину сходства и различия в свойствах соединений (в высшей, низшей степенях окисления) элементов в главных и побочных подгруппах. Приведите конкретные примеры.

9. Приведите характеристику элементов, электронная конфигурация которых имеет следующий вид:

1)  $\dots 5s^1 4d^5$ ;

2)  $\dots 6s^2 6p^2$ ;

3)  $\dots 3p^6 4s^2$ .

## 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

**Базовые понятия:** химическая связь; ковалентная связь (насыщаемость, направленность); гибридизация атомных орбиталей; полярность молекул; ионная химическая связь; межмолекулярное взаимодействие; агрегатное состояние вещества; водородная связь.

**Базовые операции:** умение определять тип связи в простых соединениях.

**Базовые методы:** метод ВС в определении геометрической формы частиц.

### 3.1. Определение и характеристики химической связи

Учение о природе химической связи объясняет важнейшие химические явления, поскольку все химические процессы происходят в результате перегруппировок атомов, сопровождающихся разрывом старых и образованием новых химических связей.

Согласно современным представлениям химическая связь имеет электростатическую природу, обусловленную силами притяжения и отталкивания внешних электронов и ядер взаимодействующих атомов. Электроны внутренних заполненных уровней в образовании химических связей практически не участвуют.

Химической называют связь, возникающую при взаимодействии двух или более атомов, приводящем к снижению полной энергии системы.

Принято считать, что молекула есть наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами и способностью к самостоятельному существованию. Однако в круг химических объектов, основанных на объединении атомов, следует также включить кристаллы и аморфные вещества, где выделение отдельной молекулы условно. Поэтому в дальнейшем под «молекулой» подразумевается любая устойчивая многоатомная система.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: *ковалентную*, *ионную* и *металлическую*. В чистом виде перечисленные типы связи проявляются редко, в большинстве соединений имеют место промежуточные виды связи. *Ковалентная* связь (электронная плотность сосредоточена в пространстве между атомами)

по своей природе универсальна. *Ионную* же связь обычно рассматривают как предельный случай ковалентной связи между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности. Металлическая связь, характерная для металлов и их сплавов, отличается от ковалентной распределением электронной плотности по всему кристаллу и в силу этого имеет некоторые особенности.

Важнейшими *количественными характеристиками* связи, позволяющими прогнозировать свойства молекул, являются энергия связи, длина связи и валентные углы.

Мерой прочности химической связи является ее энергия  $E_{\text{св}}$  – количество энергии, выделяющееся в результате образования одинарной связи.  $E_{\text{св}}$  выражается в килоджоулях на 1 моль образующегося продукта (кДж/моль). Прочность связи зависит также от ее полярности, т. е. степени смещения электронной плотности (в области перекрывания орбиталей) к одному из атомов, а это смещение будет тем больше, чем больше разность электроотрицательности элементов, образующих связь. При прочих равных условиях чем больше полярность связи, тем больше ее энергия.

*Поляризуемость связи* – это ее способность становиться более полярной под действием внешнего электрического поля. Например, связь в HCl под действием диполей воды поляризуется до ионной.

*Длиной химической связи* называют расстояние между ядрами атомов в молекуле ( $d_{\text{св}}$ ). Измеряют  $d_{\text{св}}$ , как правило, в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Длину связи определяют экспериментально с помощью молекулярной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и другими физическими методами. Устойчивость молекул, как правило, растет с уменьшением длины связи и увеличением ее энергии.

Угол между линиями двух связей одного и того же атома называют *валентным углом* ( $\alpha_{\text{св}}$ ). Единица измерения валентного угла – градус.

### 3.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей

Химическая связь возникает в результате обобществления пары электронов, сопровождающегося перекрыванием электронных облаков двух взаимодействующих атомов, и является двухэлектронной двуцентровой.

В образовании связи участвуют либо неспаренные электроны взаимодействующих атомов (обменный механизм), либо свободные орбитали одного атома и электронная пара другого (донорно-акцепторный механизм).

Физическая интерпретация *обменного механизма образования ковалентной связи* состоит в следующем. Атомные орбитали двух атомов перекрываются. В результате этого электрон одного атома может проникнуть на орбиталь электрона соседнего атома. Это позволяет ему находиться вблизи ядра не только своего, но и соседнего атома.

В результате приближенного решения уравнения Шредингера физики Гейтлер и Лондон вывели зависимость изменения потенциальной энергии системы от расстояния между ядрами атомов водорода (рис. 3.1). Оказалось, что имеется два решения, которые описывают два варианта поведения системы. В соответствии с первым решением по мере сближения атомов водорода, имеющих антипараллельные спины, между ними возникают силы взаимодействия – притяжение, обусловленное движением каждого из спаренных электронов в межъядерном пространстве.

Происходит значительное уменьшение энергии системы (кривая 2 на рис. 3.1) – возникает химическая связь. При этом образуется молекулярное двухэлектронное облако с повышенной электронной плотностью отрицательного заряда между ядрами. Минимум на энергетической кривой часто называют «потенциальной ямой». Энергия, отвечающая ему,

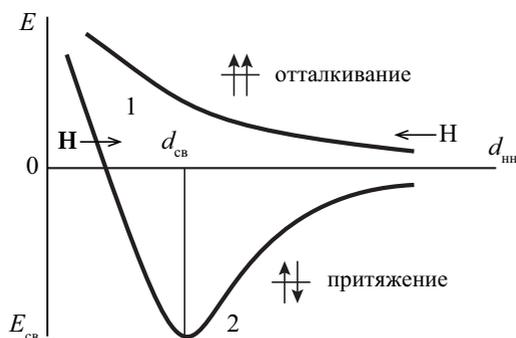
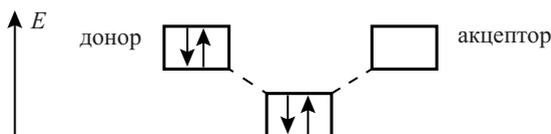


Рис. 3.1. Изменение средней потенциальной энергии взаимодействия двух сближающихся атомов водорода

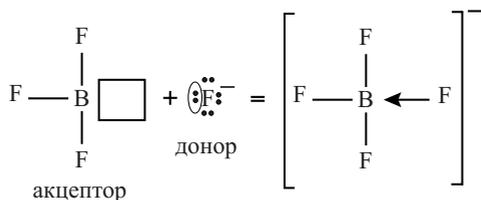
является энергией химической связи ( $E_{\text{Cl}_2} = 436$  кДж/моль), равновесное состояние  $d_0$  – длины связи ( $d_{\text{H}_2} = 0,74$  А). Расчетным путем было установлено, что образованию молекулы  $\text{H}_2$  соответствует проникновение одной атомной орбитали в другую, т. е. перекрывание электронных облаков. Только в таком случае электронная пара становится общей для двух ядер связываемых атомов. Чем больше перекрывание атомных орбиталей, тем выше электронная плотность между ядрами и прочнее химическая связь.

Во втором варианте (кривая 1 на рис. 3.1), когда спины обоих атомов параллельны, плотность электронного облака между атомами снижается до нуля, электроны выталкиваются из пространства между ядрами. Энергия системы возрастает, и химической связи не возникает.

*Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.* осуществляется за счет двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора). Передача электронной пары сопровождается также перекрыванием двух АО и образованием области повышенной электронной плотности между ядрами. Энергетическую диаграмму донорно-акцепторного взаимодействия схематично можно представить следующим образом:



Образование иона  $[\text{BF}_4]^-$  в реакции  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{BF}_4]^-$  происходит по донорно-акцепторному механизму:



Иногда при образовании молекул реализуются оба механизма.

Например, в молекуле СО две связи образованы по обменному механизму и одна – по донорно-акцепторному:



Наличие в молекуле СО трех связей обуславливает ее прочность.

Ковалентная связь обладает важными свойствами: *насыщаемостью*, *направленностью* и *поляризуемостью*.

Насыщаемость ковалентной связи – это фундаментальное свойство, основанное на ограниченном заполнении атомной орбитали (не более двух электронов). Способность свободных атомов образовывать определенное число ковалентных связей называют *валентностью* (В) атома.

Значения валентности элементов разных периодов приведены в табл. 3.1.

*Направленность ковалентных связей* определяется способностью орбиталей к максимальному перекрыванию по определенным направлениям. Поскольку значение волновой функции  $\Psi$  может быть положительным или отрицательным, возможно два варианта (рис. 3.2). Перекрывание областей орбиталей с одинаковыми знаками приводит к образованию химической связи, а перекрывание областей орбиталей с разными знаками – к ее отсутствию.

В зависимости от типа атомных орбиталей, участвующих в образовании связи, и симметрии их перекрывания относительно межъядерной оси различают  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -ковалентные связи.

Химическую связь, образуемую при перекрывании электронных облаков вдоль линии связи (рис. 3.2), называют  $\sigma$ -связью. Между двумя атомами в молекуле возможна только одна  $\sigma$ -связь. Причем связи, образованные  $s$  – АО, всегда являются  $\sigma$ -связями.



Как правило,  $\pi$ -связи слабее  $\sigma$ -связей, так как при  $\pi$ -связывании достигается меньшая степень перекрывания АО.

Кроме рассмотренных видов возможно образование более редких  $\delta$ -связей. Они образуются за счет перекрывания всех четырех лепестков  $d$ -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

С появлением  $\delta$ -связи возможно увеличение кратности связи до четырех. Прочность  $\sigma$ -связи больше, чем  $\pi$  и  $\delta$ . Примером соединений, содержащих кратные связи, является молекула  $N_2$  (рис. 3.3).

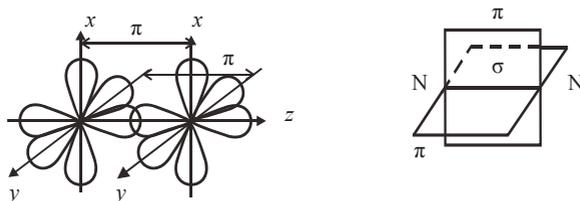


Рис. 3.3. Схемы образования кратных связей в молекуле  $N_2$

В пространстве  $\sigma$ -связи строго ориентированы. В зависимости от состава молекулы они могут находиться под определенным углом друг к другу, называемым *валентным углом*. Совокупность направленных  $\sigma$ -связей создает структуру молекул и ионов.

### 3.3. Пространственная структура молекул

Для объяснения пространственной конфигурации ионов или молекул существует ряд теорий. Рассмотрим модель гибридизации орбиталей, которую предложил Л. Полинг, на примере образования частицы  $NH_4^+$ . Она образуется за счет присоединения к атому азота трех атомов водорода по обменному механизму и иона водорода по донорно-акцепторному. Тем не менее все четыре связи в этой частице равноценны по энергии и по дипольному моменту, а все валентные углы одинаковы.

С позиций теории Полинга это объясняется гибридизацией валентных орбиталей центрального атома, т. е. перераспределением энергии между неравноценными орбиталями данного атома, участвующими

в  $\sigma$ -связывании, с образованием такого же числа равноценных между собой (гибридных) орбиталей (имеющих одинаковую форму и энергию). В гибридизации участвуют только те АО, энергии которых достаточно близки. Как правило, это s- и p-орбитали внешнего энергетического уровня и d-орбитали внешнего или предвнешнего уровней. Гибридные орбитали имеют большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую, и ориентированы в пространстве так, что оказываются максимально удаленными друг от друга. Это обеспечивает им наиболее полное перекрывание с орбиталями соседних атомов и минимальную энергию отталкивания. Поэтому химические связи, образованные гибридными облаками, оказываются *прочнее обычных*, а молекулы *устойчивее*.

Гибридизация атомных орбиталей может происходить как в отсутствии на них электронов, так и при наличии электронной пары. Каждому виду гибридизации АО соответствует строго определенная геометрическая форма, подтвержденная экспериментально. Ее основу создают  $\sigma$ -связи, образованные гибридными орбиталями, в их электростатическом поле движутся делокализованные пары  $\pi$ -электронов (в случае кратных связей) (табл. 3.2).

При образовании атомом двух связей за счет электронов, находящихся на s- и p-орбиталях и обладающих близкой энергией, возникает sp-гибридизация. Этот тип гибридизации характерен для молекул типа АВ<sub>2</sub>. Примеры таких молекул и ионов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Геометрические формы молекул

Формула молекулы	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Валентный угол	Примеры
АВ <sub>2</sub>	sp	Линейная	$\alpha = 180^\circ$	BeH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
АВ <sub>3</sub>	sp <sup>2</sup>	Треугольная (плоская)	$\alpha = 120^\circ$	BCl <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , COCl <sub>2</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
АВ <sub>4</sub>	sp <sup>3</sup>	Тетраэдр	$\alpha = 109,5^\circ$	CH <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
АВ <sub>5</sub>	sp <sup>3</sup> d	Тригональная бипирамида	$\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 120^\circ$	PF <sub>5</sub> , Fe(CO) <sub>5</sub>
АВ <sub>6</sub>	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Октаэдр	$\alpha = 90^\circ$	SF <sub>6</sub> , SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , PF <sub>6</sub> , [PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>

Формула молекулы	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Валентный угол	Примеры
$AB_3E^*$	$sp^3$	Тригональная пирамида	$\alpha = 107^\circ$	$NH_3$
$AB_2E_2$	$sp^3$	Угловая	$\alpha = 104^\circ$	$H_2O$

\*E – неподеленная электронная пара

**Структура молекулы  $BeCl_2$ .** Атом бериллия имеет в нормальном состоянии во внешнем слое два спаренных s-электрона. В результате возбуждения один из s-электронов переходит в p-состояние – появляются два неспаренных электрона, отличающиеся формой орбитали и энергией. При образовании химической связи они преобразуются в две одинаковые sp-гибридные орбитали, направленные под углом  $180^\circ$  друг к другу (рис. 3.4).

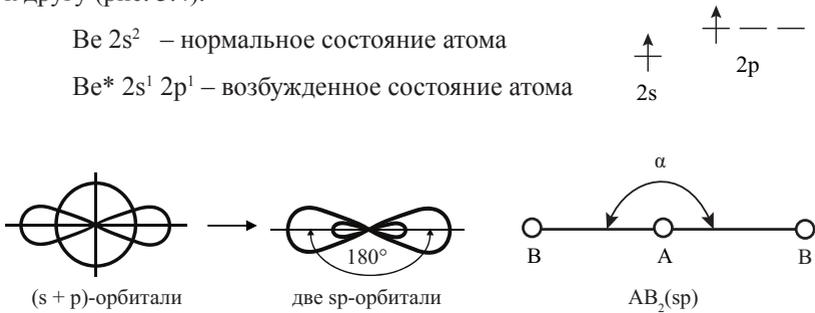
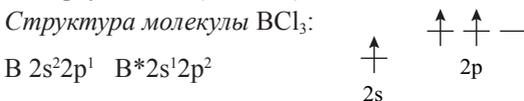
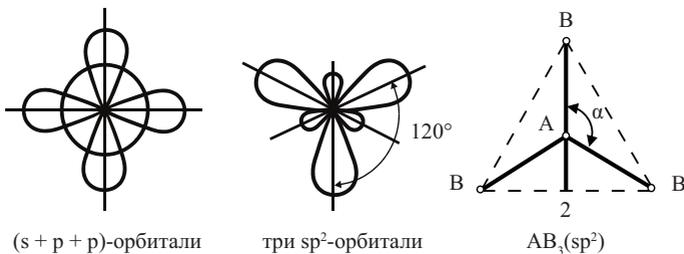
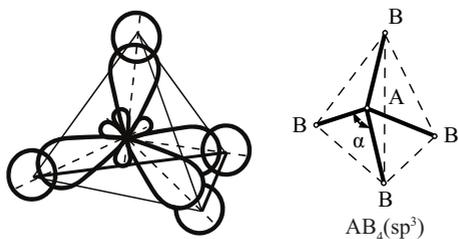


Рис. 3.4. Пространственное расположение sp-гибридных облаков

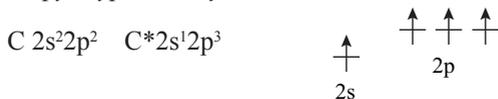
В частицах состава  $AB_3$  (рис. 3.5) имеет место  $sp^2$ -гибридизация. Комбинация трех орбиталей – одной s- и двух p-типа приводит к образованию трех  $sp^2$ -гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом  $120^\circ$ . Под таким углом располагаются и  $\sigma$ -связи, образованные с участием электронов этих орбиталей. Форма молекул и ионов – треугольная (плоская).



Рис. 3.5. Пространственное расположение  $sp^2$ -гибридных облаковРис. 3.6. Пространственное расположение  $sp^3$ -гибридных облаков

Для частиц состава  $AB_4$  (рис. 3.6) характерна  $sp^3$ -гибридизация. Комбинация четырех орбиталей – одной  $s$ - и трех  $p$ -типа – приводит к  $sp^3$ -гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом  $109,5^\circ$  к четырем вершинам тетраэдра.

*Структура молекулы  $CH_4$ :*



Для описания молекул или ионов по методу валентных связей (ВС) существует несколько способов. Один из возможных алгоритмов определения геометрической формы частиц таков:

1. Выделить центральный атом (ЦА) и определить его степень окисления (с.о.). Как правило, центральный атом занимает позицию, близкую к геометрическому центру атомной группировки. Он находится в относительно более высокой степени окисления.

2. По суммарному числу других атомов найти координационное число (к.ч.) центрального атома.

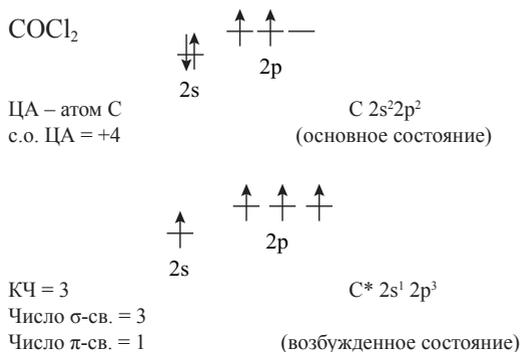
Пример: в молекуле  $\text{SO}_2\text{F}_2$  ЦА – атом S; к.ч. = 4.

3. Составить электронно-графическую формулу ЦА в состоянии, соответствующем его степени окисления (число неспаренных электронов должно совпадать со степенью окисления).

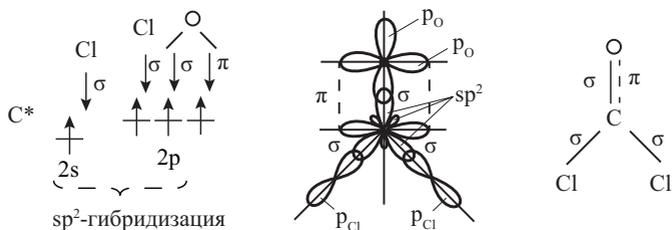
4. По значению к.ч. определить число  $\sigma$ -связей (они равны между собой) и число  $\pi$ -связей (по разности между с.о. и к.ч.).

5. В электронно-графической формуле ЦА слева направо перечислить орбитали, участвующие в образовании  $\sigma$ -связей, и в случае необходимости неподеленные пары электронов. Определить тип гибридизации, предсказать форму частицы. Оставшиеся орбитали с неспаренными электронами участвуют в образовании  $\pi$ -связей.

Описание по методу ВС молекулы  $\text{COCl}_2$ :



Центральный атом в молекуле  $\text{COCl}_2$  – атом углерода, его степень окисления равна (+4). Координационное число определяется по количеству присоединенных атомов, это два атома хлора и один атом кислорода. В возбужденном состоянии число неспаренных электронов (четыре) совпадает со степенью окисления центрального атома, так как атом углерода образует четыре связи по обменному механизму. Из них – три  $\sigma$ -связи (к.ч. = 3) и одну  $\pi$ -связь. Так как орбитали, образующие  $\sigma$ -связи, различны по форме и энергии (одна s- и две p-орбитали), то они подвергаются гибридизации. Возникают три  $sp^2$ -гибридных облака, одинаковые по энергии и максимально удаленные друг от друга:



Форма молекулы треугольная.

Описание по методу ВС иона  $\text{SO}_4^{2-}$ :



ЦА – атом S  
с.о ЦА = +6

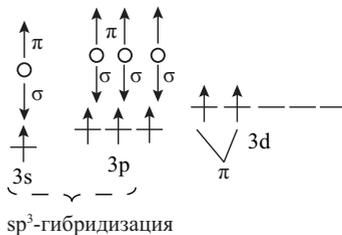
КЧ = 4

Число  $\sigma$ -св. = 4

Число  $\pi$ -св. = 2



$S^* 3s^1 3p^3 3d^2$   
(возбужденное состояние)



Форма иона тетраэдрическая. Два неспаренных 3d-электрона атома серы идут на образование  $\pi$ -связей с кислородом. Они являются не локализованными, равномерно распределенными между четырьмя атомами кислорода.

Геометрическая форма молекул связана с понятием *поляризация связи*.

Молекулы, образованные атомами одного и того же элемента, всегда *неполярны*, как и неполярны и сами связи в них. Так, молекулы  $\text{H}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{N}_2$  неполярны.

Молекулы, образованные атомами разных элементов, могут быть полярными и неполярными. Это зависит от полярности химической связи (см. выше) и геометрической формы молекулы. Если форма *симме-*

*трична, то молекула неполярна* даже в случае полярных связей ( $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ). Если форма *ассиметрична* (в частности, из-за наличия неподеленных пар электронов) и связь полярна, то молекула *полярна* тоже ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ). В симметричных по форме молекулах «центры» отрицательного ( $\delta^-$ ) и положительного ( $\delta^+$ ) зарядов совпадают, в несимметричных – не совпадают.

Характеристикой полярности связи служит ее *дипольный момент*  $\mu$ , измеряемый внесистемной единицей Дебаем ( $1\text{Д} = 3,3 \cdot 10^{-30}$  Кл·м). Расчет полярности связи производится по формуле

$$\mu = \delta \cdot r,$$

где  $r$  – расстояние между зарядами;  $\delta$  – величина заряда.

Дипольный момент сложной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей и неподеленных пар электронов.

Молекула представляет собой динамическую систему, в которой происходит постоянное движение электронов и колебание ядер. В связи с этим в каждый данный момент в неполярной молекуле происходит временное смещение зарядов к одному из атомов. Образуются *мгновенные диполи*. Они подвержены непрерывным колебаниям и могут не совпадать с направлением постоянного дипольного момента.

При действии внешнего электрического поля молекула поляризуется и приобретает новое значение электрического дипольного момента, т. е. в молекуле индуцируется наведенный (индуцированный) диполь. При отсутствии поля наведенные диполи исчезают.

Для ковалентных молекул дипольный момент  $\mu = 0 - 4$  Д ( $\mu_{\text{H}_2} = 0$ ,  $\mu_{\text{HF}} = 1,91$  Д), для ионных молекул  $\mu = 4 - 11$  Д ( $\mu_{\text{KCl}} = 6,3$  Д).

### 3.4. Ионная химическая связь

Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется *ионной*. Ионы можно представить в виде электрических зарядов шаровой симметрии, притяжение между которыми определяется по закону Кулона. Любая ионная связь содержит долю ковалентности (в соединении CsF доля ковалентности состав-

ляет 6–7 %), причем чем больше разность относительной электроотрицательности (ОЭО) атомов, тем выше степень ионности и ниже доля ковалентности.

Степень ионности связи зависит от разности ОЭО:

Разность ОЭО	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Степень ионности, %	0	6	18	34	54	71	82	89

Основными свойствами ионной связи являются *ненаправленность* и *ненасыщаемость*:

1. Ионы образуют силовое поле, близкое к сферически симметричному, поэтому силы притяжения не будут зависеть от относительного положения ионов. В этом проявляется *ненаправленность*.

2. Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей, у них остается способность притягивать ионы противоположного знака по другим направлениям. В этом проявляется *ненасыщаемость*.

Ионные соединения состоят из отдельных молекул только в парообразном состоянии. В твердом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют. Кристалл в целом представляет гигантскую молекулу, состоящую из таких ионов. Соединения с ионным типом связи – это прочные твердые кристаллы с высокой  $t_{пл}$ , среднего качества изоляторы. Расплавы содержат ионы и являются проводниками. Энергия ионной связи высока – до 1000 кДж/моль.

### 3.5. Металлическая связь

*Металлическая связь* возникает в результате частичной делокализации валентных электронов в металлических кристаллах, в результате чего образуется катионный остов, окруженный облаком «электронного газа», способного к передвижению по решетке под действием разности потенциалов или разности температур. Это обуславливает особенности физических свойств металлов:

- *большую электропроводность и теплопроводность* металлов.

Электропроводность разных металлов различна. Наиболее высокая она у серебра, если принять ее за 100 %, то относительная электропроводность меди равна 92; алюминия – 50; железа – 12 %. При повышении температуры электропроводность металла уменьшается. По-видимому, причиной этого являются увеличивающиеся при нагревании тепловые колебания ионов кристаллической решетки, препятствующие свободному перемещению электронов. При понижении температуры, наоборот, электропроводность металлов увеличивается. При температуре, близкой к абсолютному нулю, у некоторых из них наблюдается явление сверхпроводимости. Переносчиком тепла, как и в случае электропроводности, считаются электроны, которые, перемещаясь внутри кристаллической решетки, переносят тепловую энергию от нагретых слоев к холодным;

- *высокую пластичность* большинства чистых металлов, что объясняется отсутствием направленности металлической связи, поскольку направление взаимодействия между катионами, находящимися в узлах кристаллической решетки, и «свободно» движущимися в металле валентными электронами изменяется при перемещении последних. Пластичность, упругость, прочность и другие свойства характеризуют способность металлов под воздействием внешних сил изменять свою первоначальную форму. При деформации куска металла происходит смещение слоев кристаллической решетки относительно друг друга, но взаимодействие не прекращается и разрыва связи не происходит, так как электроны, переместившись, продолжают осуществлять связь. Первое место по пластичности занимает золото, его можно превратить в тончайший полупрозрачный лист и невидимую невооруженным глазом проволоку или фольгу. На прочность и пластичность существенное влияние оказывают температура и давление. При нагревании прочность металла обычно понижается, а пластичность повышается. Аналогично действует и давление. Сталь, например, под давлением в несколько тысяч атмосфер становится такой же пластичной, как свинец.

Упрощенная модель кристаллической решетки металла, давая удовлетворительное объяснение перечисленным свойствам металлов, оказалась неприемлемой при количественной оценке других свойств. Это удалось объяснить зонной теорией твердого тела, основанной на квантово-механических представлениях.

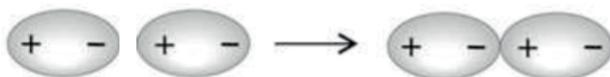
### 3.6. Межмолекулярное взаимодействие

Внутримолекулярные взаимодействия обусловлены, как правило, валентными химическими силами. *Межмолекулярные силы* – это силы притяжения иного рода, чем химические. К их основным видам относят *ван-дер-ваальсовы силы* и водородную связь. Существование сил взаимодействия между молекулами впервые постулировал ученый Ван-дер-Ваальс.

Ван-дер-ваальсовы силы имеют электростатическую природу, но относятся к слабым взаимодействиям ( $E = 8\text{--}20$  кДж/моль). Суммарная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул на 1–2 порядка ниже энергии химических связей. Это взаимодействие проявляется на значительно больших расстояниях, чем химическое, и характеризуется отсутствием насыщаемости и направленности.

Электростатическое взаимодействие молекул подразделяют на *индукционное*, *ориентационное* и *дисперсное*.

Ориентационное взаимодействие возникает при сближении полярных молекул. Чем полярнее молекула, тем сильнее взаимодействие. Полярные молекулы взаимодействуют разноименными полюсами за счет возникающей силы электростатического притяжения:



Такое диполь-дипольное взаимодействие существенно зависит от температуры, так как ее рост нарушает ориентацию молекул.

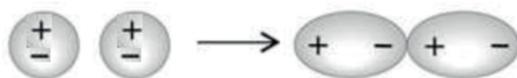
Индукционное взаимодействие возникает между полярными и неполярными молекулами:



Под действием полярной молекулы в неполярной индуцируется диполь, и между диполями осуществляются силы притяжения.

Дисперсионное взаимодействие осуществляется между неполярными молекулами. Вследствие постоянного движения электронов и ко-

лебания ядер происходит временное смещение зарядов к одному из атомов с образованием мгновенных микродиполей:



При сближении таких молекул ориентация микродиполей становится согласованной, и между ними возникают силы притяжения. Дисперсионные силы действуют между молекулами независимо от наличия у них зарядов или постоянных дипольных моментов. Относительный вклад остальных типов взаимодействия в межмолекулярное притяжение зависит от физических свойств вещества: дипольного момента, энергии ионизации, поляризуемости, структурных особенностей, молярной массы.

Рассмотренное взаимодействие обуславливает существование жидкостей и молекулярных кристаллов, явление адсорбции газов поверхностями твердых тел, агрегацию, превращение газов в жидкое и твердое состояние.

Водородная связь – особый вид межмолекулярного (иногда внутримолекулярного) взаимодействия является, которое возникает между двумя электроотрицательными элементами, принадлежащими разным молекулам, посредством атома водорода, соединенного с одним из них химической связью:



Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, в значительной степени поляризован. Состояние атома водорода приближается к состоянию иона  $\text{H}^+$ , то есть протона, обладающего уникальными свойствами. Он не имеет электронной оболочки и потому испытывает только притяжение к другим атомам (не отталкивается их электронной оболочкой). К тому же ион  $\text{H}^+$  очень мал и может внедряться в электронные оболочки других атомов.

Таким образом, водородная связь имеет электростатический характер. По величине энергии она является промежуточной между ван-дер-ваальсовыми силами и донорно-акцепторным взаимодействием, энергия Н-связи составляет 20–150 кДж/моль. При нагревании водород-

ная связь разрывается, поэтому она проявляется в основном в конденсированном состоянии, что приводит к ассоциации молекул:  $(\text{HF})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_n$ . Водородная связь играет важную роль в процессах кристаллизации, растворения, в биологических процессах, соединяя цепи нуклеиновых кислот.

### 3.7. Агрегатное состояние вещества

Любое вещество может находиться в зависимости от условий в одном из четырех агрегатных состояний: твердом, жидком, газообразном, плазменном, являющихся следствием соотношения межмолекулярных сил взаимодействия и теплового движения.

*Состояние вещества*, когда тепловое движение молекул невелико и силы сцепления могут удержать частицы в положении равновесия, называют *твердым (кристаллическим)*. Расстояния между частицами кристаллического вещества имеют порядок размера самих частиц. Твердые тела имеют собственную форму, объем, незначительную сжимаемость и механическую прочность.

При плавлении твердые вещества переходят в *жидкости*. Для *жидкого состояния* энергия теплового движения увеличивается, но не настолько, чтобы обусловить беспорядочное движение частиц, однако некоторые молекулы отдалены друг от друга на большие расстояния и могут менять положение равновесия. Твердое и жидкое состояния объединяют общим термином – *конденсированное состояние*.

При более высоких температурах энергия теплового движения превышает силы сцепления между частицами, и жидкое вещество переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях значительно больших, чем их размеры, силы взаимодействия между ними малы, и они могут свободно перемещаться.

При очень высоких температурах ( $10^4$  К и выше) газ переходит в особое состояние, называемое плазмой. Происходит термическая ионизация – от молекул начинают отрываться электроны. В газовом пространстве при этом будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы, в результате газ становится проводником электричества.

При воздействии на плазму магнитного и электрического полей возникает направленное движение молекул и электронов. В этом заключается основное отличие плазменного состояния от газов, хотя плазма подчиняется газовым законам.

**Твердое состояние веществ.** Твердые вещества могут быть в аморфном и кристаллическом состояниях.

Для *аморфного состояния* характерен ближний порядок, проявляющийся в согласованности расположения соседних частиц на расстояниях, сравнимых с размерами молекул. Аморфное состояние твердого вещества имеет две особенности: его свойства (механические, электрические) не зависят от выбранного направления в веществе (изотропность) и отсутствует определенная точка плавления. Обычно аморфное состояние достигается быстрым охлаждением расплавов кристаллических веществ, оно свойственно стеклам, янтарию, смолам, простым веществам (C, P, As, S, Se), некоторым оксидам, солям и т. д.

*Кристаллическое состояние* твердого вещества в отличие от аморфного характеризуется дальним порядком (элемент структуры может повторяться в любом из трех измерений бесконечное число раз), анизотропностью свойств (зависимостью их от направления) и определенной температурой плавления.

Большая часть твердых тел является кристаллическими веществами. Это металлы, минералы, оксиды, органические соединения и т. д.

*Твердые кристаллы* – это трехмерные образования, характеризующиеся строгой повторяемостью одного и того же элемента структуры (элементарной ячейки) во всех направлениях.

Элементарная ячейка является наименьшей частью кристалла, которой присущи все свойства его симметрии. Частицами, из которых построены элементарные ячейки, могут быть *атомы, молекулы, ионы и атомы металлов, связанные между собой металлической связью*. Они располагаются в кристаллах в определенном порядке, образуя *кристаллическую решетку*.

Различают следующие типы кристаллических решеток: *атомные, молекулярные, ионные и металлические*.

*Атомные кристаллы* состоят из нейтральных атомов, объединенных вместе ковалентными химическими связями. Поскольку ковалентная связь имеет пространственную направленность и ей присуща

насыщаемость, то число образуемых частицами кристалла связей ограничено, а их направление определено. В решетке алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя другими, ориентированными по вершинам тетраэдра (рис. 3.7).

Атомный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу, так как в его структуре невозможно выделить обособленные молекулы. Как правило, они плохие проводники тепла и электричества. Их отличают химическая инертность, высокая твердость, тугоплавкость. Атомные решетки образуют алмаз, кремний, карбиды, силициды, бариды, нитриды, некоторые оксиды и сульфиды.

*Молекулярные кристаллы* состоят из геометрически обособленных молекул, связанных межмолекулярными силами. В большинстве случаев они обладают низкими температурами плавления и кипения, значительной летучестью, небольшой твердостью. Это типичные диэлектрики, иногда полупроводники. Молекулярные кристаллы (рис. 3.8)

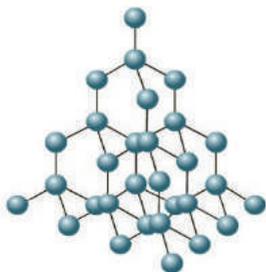


Рис. 3.7. Атомная решетка алмаза

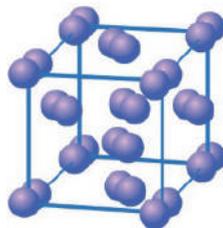


Рис. 3.8. Молекулярная решетка иода

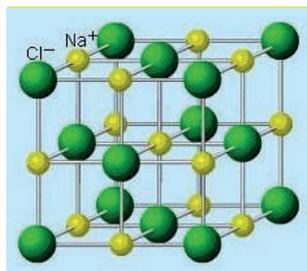


Рис. 3.9. Кристаллическая решетка хлорида натрия

образуют все газы ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , и др.), органические, металлоорганические соединения и некоторые бинарные соединения ( $H_2O$ ,  $HCl$ ).

*Ионные кристаллы* (рис. 3.9) образованы противоположно заряженными ионами, объединенными *ионной химической связью*. Вследствие ненасыщаемости и ненаправленности ионной связи в ионном кристалле нельзя выделить группу ионов, которая была бы неравноценна другим и которую можно было бы отождествить с молекулами. Поэтому каждый ионный кристалл следует рассматривать как одну гигантскую молекулу. Ионные кристаллы характеризуются большой твердостью, малой летучестью, высокими температурами плавления, слабой деформируемостью. Твердые ионные кристаллы – диэлектрики, в расплавленном состоянии они обладают ионной проводимостью. Ионную кристаллическую решетку имеют галогениды s-металлов ( $NaCl$ ,  $CsCl$ ,  $LiF$ ,  $KBr$  и др.).

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Раскройте смысл понятий химическая связь, энергия связи, длина связи, валентные углы.

2. Назовите типы химической связи. Дайте характеристику ковалентной связи, метода валентных связей (МВС), обменного механизма образования ковалентной связи,  $\sigma$ -связи, кратности связи.

3. Раскройте свойства ковалентной связи, насыщаемость, ковалентность, направленность. Рассмотрите гибридизацию атомных орбиталей, геометрию молекул.

4. Сформулируйте суть донорно-акцепторного механизма ковалентной связи. Рассмотрите полярность связи, поляризуемость молекул, дипольный момент.

5. Охарактеризуйте ионную связь и ее свойства: ненаправленность, ненасыщаемость. Укажите свойства соединений с ионным типом связи.

6. Рассмотрите возникновение водородной связи и ее влияние на свойства молекул. Укажите суть металлической связи, модели свободных электронов, зонной теории.

7. Рассмотрите межмолекулярное взаимодействие: индукционное, ориентационное, дисперсионное. Перечислите типы кристаллических решеток.

## 4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

**Базовые понятия:** термохимические уравнения; тепловой эффект реакции; термодинамические функции: внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса; первый закон термодинамики; закон Гесса и его следствие; второй закон термодинамики.

**Базовые операции:** умение рассчитывать термодинамические функции и их изменения для химических реакций.

**Базовые методы:** определение самопроизвольного направления протекания химических реакций.

### 4.1. Основные понятия химической термодинамики

*Химическая реакция* понимается как процесс, в результате которого получают продукты из исходных веществ.

Химические реакции классифицируют по следующим основаниям:

- по изменению числа реагентов и продуктов реакции – реакции соединения, разложения, замещения, обмена;
- изменению степени окисления реагентов – окислительно-восстановительные реакции;
- изменению энергии в ходе химической реакции – экзотермические, эндотермические;
- типу реагента – галогенирование, гидратация и т. д.;
- типу частиц, участвующих в реакции, – молекулярные, ионные, радикальные;
- типу энергетического воздействия на реагирующие вещества – термохимические, фотохимические;
- фазовому составу реакционной среды – гомогенные, гетерогенные;
- наличию катализатора – каталитические, некаталитические.

В процессе химической реакции происходит разрушение химических связей в исходных веществах и образование новых связей в образовавшихся продуктах реакций, что сопровождается энергетическими эффектами в виде теплоты или работы. Количество теплоты, выделенной или поглощенной при химической реакции, называют *тепловым эффектом химической реакции*  $Q$ . Если в результате реакции тепло вы-

деляется, то это *экзотермическая* ( $+Q$ ), а если тепло поглощается, – *эндотермическая* ( $-Q$ ) реакция.

Наука, занимающаяся исследованием энергетических воздействий между веществами, называется *термодинамикой*. В ней применяются термодинамические методы для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах. Объект изучения термодинамики – *термодинамические системы*, под которыми понимается *часть внешнего мира, отделенная от внешней среды реальной или мысленной поверхностью раздела*. Например, в качестве химической системы можно рассматривать системы, в которых протекает химическая реакция. Термодинамические системы по отношению к окружающей среде делятся на *изолированные* и *неизолированные*. *Изолированная* химическая система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом. *Неизолированные* системы бывают *замкнутыми* (обмен с окружающей средой энергией) и *открытые* (обмен веществом и энергией с окружающей средой). Примером открытых химических систем могут быть стакан с водой, реакция в пробирке; замкнутой химической системы – запаянный сосуд с йодом.

Любое состояние химической системы характеризуется набором *параметров* (температуры, давления, объема и т. д.), а также *термодинамическими функциями*, зависящими от параметров. Различают: *функции состояния* (зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено); *функции перехода* (значение зависит от пути, по которому происходит изменение системы). Функции состояния: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ .

Различают следующие состояния термодинамических систем: *равновесное*, когда параметры системы не зависят от времени, и *неравновесное*, когда параметры системы зависят от времени. Если хотя бы один из параметров системы меняется со временем, то говорят, что в системе происходит *процесс*. Процессы бывают *обратимые*, или *равновесные*, когда система переходит из одного состояния в другое и обратно, характеризующиеся неизменением параметров во времени и отсутствием потоков массы вещества и энергии; *необратимые*, или *неравновесные*, связанные с передачей энергии в форме теплоты и работы, при которой параметры системы меняются с конечной скоростью. Иногда рассма-

тривают *самопроизвольный* процесс, т. е. процесс, протекание которого не требует воздействия окружающей среды и при котором происходит передача энергии окружающей среде, т. е. является необратимым.

Любая химическая система характеризуется *внутренней* энергией, т. е. общим запасом энергии, включающей энергию движения, взаимодействия её составных частиц и другие виды энергий за исключением кинетической и потенциальной энергии системы как целого. При переходе химической системы из одного состояния, характеризующегося запасом энергии  $U_1$ , в другое, характеризующееся запасом энергии  $U_2$ , происходит изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, но можно измерить её изменение.

Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от условий, при которых оно находится. Величина  $\Delta U$  считается положительной ( $\Delta U > 0$ ), если в каком-либо процессе внутренняя энергия системы возрастает. Если внутренняя энергия системы уменьшается, величина  $\Delta U$  считается отрицательной ( $\Delta U < 0$ ).

Термодинамика базируется на трех законах (началах).

*Первое начало термодинамики: если система поглощает из внешней среды теплоту  $Q$ , то её внутренняя энергия  $U$  увеличивается на эту величину, кроме той части, которая расходуется на совершение ею работы  $A$*  (рис. 4.1). Математически это может быть записано в виде

$$\Delta U = Q - A.$$

Процесс может протекать в химической системе при разных условиях: при постоянной температуре и давлении или при постоянной температуре и объеме. Химические реакции, протекающие при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ), называются *изобарными*, а при постоянном объеме



Рис. 4.1. Графическое изображение первого закона термодинамики

( $V = \text{const}$ ) – *изохорными*. Большинство химических процессов протекают в природе, лабораториях и промышленных условиях при  $p = \text{const}$ , чаще всего атмосферном давлении, поэтому в дальнейшем больше внимания будет уделяться изобарным процессам.

Для химических процессов обычно достаточно учитывать только работу изменения объема газа  $A_V$ , которая при постоянном давлении  $p$  находится по уравнению

$$A_V = p(V_k - V_n),$$

где  $V_k$  и  $V_n$  – конечный и начальный объем системы соответственно.

Предположим, что некоторая реакция является эндотермической, т. е.  $Q_p < 0$ , и работа расширения газа является единственным видом работ в системе, тогда уравнение первого начала термодинамики примет вид

$$-Q_p = \Delta U + p(V_k - V_n), \text{ так как } \Delta U = U_k - U_n, \text{ то}$$

$$-Q_p = (U_k - U_n) + p(V_k - V_n).$$

Сгруппировав величины  $U$  и  $V$  с соответствующими индексами, относящимися к конечному и начальному состояниям системы, получим

$$-Q_p = (U_k + pV_k) - (U_n + pV_n).$$

При подводе к системе тепловой энергии, как в случае рассматриваемой *эндотермической* реакции, внутренняя энергия и объем системы увеличиваются, т. е.  $U_k - U_n > 0$  и  $V_k - V_n > 0$ . Тогда значение правой части приведенного выше уравнения будет положительным. Обозначим суммы, стоящие в скобках через  $H$ , т. е.  $U + pV = H$ . Величина  $H$  называется *энтальпией* системы. Подставим  $H$  с соответствующими индексами ( $H_k$  и  $H_n$ ) в предыдущее уравнение и получим

$$-Q_p = H_k - H_n = \Delta H \text{ (или } Q_p = -\Delta H),$$

т. е. *при  $p = \text{const}$  изменение энтальпии системы ( $\Delta H$ ) равно тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком.*

Если реакция происходит в автоклаве, т. е.  $V = \text{const}$ , то система не имеет возможности расширяться и совершать работу. Отсюда ясно, что в уравнении слагаемое  $p\Delta V$  равно нулю и тепловой эффект реакции при постоянном объеме ( $Q_V$ ) равен  $-Q_V = \Delta U$ . Таким образом, *тепловой*

эффект реакции при  $V = \text{const}$  связан только с изменением внутренней энергии системы.

При расчетах тепловых эффектов различных химических реакций особое значение имеют энтальпии образования химических соединений.

*Энтальпией (теплотой) образования данного химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ в стандартном состоянии.*

Для сравнения тепловых эффектов различных химических процессов энтальпии образования относят к стандартным условиям:  $p = 101,3$  кПа и  $T = 298$  К. Стандартные энтальпии образования обозначают  $\Delta_f H^\circ_{298}$  (часто индекс, указывающий температуру, опускается,  $\Delta H^\circ$ ).

Для многих сложных веществ стандартные энтальпии образования известны и сведены в таблицы. *Энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю.* В подавляющем большинстве случаев стандартные энтальпии образования сложных веществ отрицательны ( $\Delta_f H^\circ < 0$ ).

Энтальпии образования характеризуют устойчивость химических соединений. *Чем выше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования химического соединения, тем оно более устойчиво.*

## 4.2. Термохимия. Закон Гесса

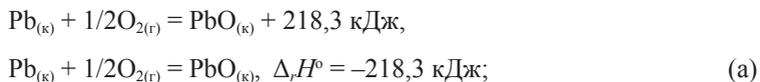
Чаще всего при химических реакциях выделяется или поглощается теплота. Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты реакций, называется *термохимией*. Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж).

Как было сказано выше, при *экзотермических реакциях* теплота выделяется ( $Q_p > 0$ ), при этом энтальпия системы уменьшается, т. е.  $\Delta H < 0$ . При *эндотермических реакциях* теплота поглощается, при этом энтальпия системы увеличивается, и  $\Delta H > 0$ .

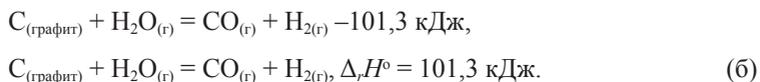
Уравнения, для которых указывается тепловой эффект реакции, агрегатное состояние реагирующих и образующихся веществ называются *термохимическими*. Кристаллическое состояние вещества обозна-

чается знаком (к), жидкое – (ж), растворенное – (р), газообразное – (г) около формулы вещества.

Термохимические уравнения химических процессов записывают через тепловой эффект и энтальпию. Например, для экзотермической реакции



для эндотермической реакции



Уравнение показывает, что тепловой эффект (энтальпия) реакции относится к числу молей веществ, участвующих в реакции. Например, в реакции (а) значение  $\Delta_r H^\circ = 218,3$  кДж относится к 1 моль  $\text{PbO}_{(к)}$  или к 1 моль  $\text{Pb}_{(к)}$  и 0,5 моль  $\text{O}_{2(г)}$ , а в реакции (б) значение  $\Delta_r H^\circ = 101,3$  кДж относится к 1 моль каждого из реагирующих веществ и продуктов реакции.

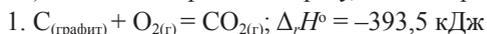
Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально в специальном приборе – калориметре или рассчитать по правилам и законам термохимии. В термохимических расчетах используют основной закон термохимии – закон Гесса, вытекающий из первого закона термодинамики: *тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) или постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ) не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.*



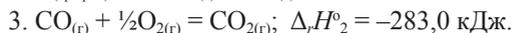
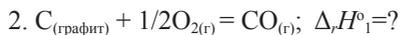
Г. И. Гесс (1936) – проф.  
горного института  
(г. Петербург)

Закон Гесса удобно представить в виде энергетической диаграммы (рис. 4.2).

Рассмотрим процесс образования оксида углерода (IV) из графита (рис. 4.3). Он может протекать сразу, сжигая графит до  $\text{CO}_2$ :



или через промежуточную стадию образования оксида углерода (II) CO:



Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования  $CO_2$  как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования CO равны, отсюда следует, что

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r H^{\circ}_1 + \Delta_r H^{\circ}_2.$$

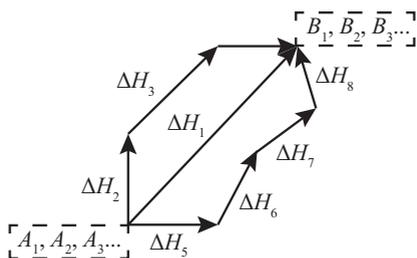


Рис. 4.2. Графическое изображение закона Гесса

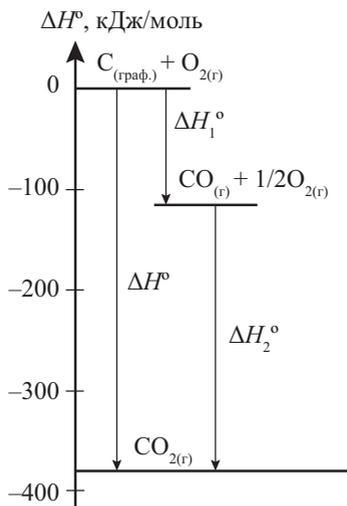


Рис. 4.3. Энтальпийная диаграмма окисления графита

Тепловой эффект образования CO опытным путем определить трудно, так как при сгорании графита в общем случае получается смесь CO и CO<sub>2</sub>.

Однако если общий тепловой эффект реакции  $\Delta_r H^\circ$  и тепловой эффект одной из промежуточных стадий  $\Delta_r H^\circ_2$  можно измерить опытным путем, то можно вычислить  $\Delta_r H^\circ_1$ , воспользовавшись уравнением

$$\Delta_r H^\circ_1 = \Delta_r H^\circ - \Delta_r H^\circ_2.$$

Подставляя цифровые данные из справочника в это уравнение, получим

$$\Delta_r H^\circ_1 = -393,5 + (-283,0) = -110,5 \text{ кДж.}$$

Из закона Гесса вытекает ряд *следствий*. Наиболее важное из них: *тепловой эффект реакции ( $\Delta H^\circ$ ) равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за минусом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Математическое выражение следствия закона Гесса для общего уравнения реакции имеет вид

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \Delta_f H^\circ_{\text{продукты реакции}} - \sum_j \Delta_f H^\circ_{\text{исходные вещества}}$$

где  $\Delta_f H^\circ$  – стандартная энтальпия образования соединения (кДж/моль);  $i$  и  $j$  – стехиометрические коэффициенты перед формулами веществ в уравнении реакции.

Раскроем эту формулу для расчета изменения стандартной энтальпии реакции для уравнения реакции, представленного в общем виде:

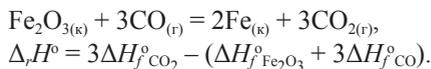


$$\Delta_r H^\circ = c \Delta_f H^\circ_C + d \Delta_f H^\circ_D - a \Delta_f H^\circ_A - b \Delta_f H^\circ_B.$$

**Пример 1.** Рассчитать изменение стандартной энтальпии для указанного процесса.

*Решение*

Запишем выражение закона Гесса для реакции



Значения стандартных энтальпий образования веществ, участвующих в реакции, находим в справочнике и получим

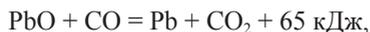
$$\Delta_r H^\circ = 3(-393,5) - [-822,2 + 3(-110,5)] = -27,0 \text{ кДж.}$$

*Ответ:* данная реакция протекает с выделением тепла.

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакций, экспериментальное определение которых невозможно.

Изучение энергетических эффектов химических реакций позволяет рассчитывать энергию кристаллических решеток, межатомных и межмолекулярных связей и т. д., дает возможность правильно производить расчеты, связанные с работой двигателей, тепловых электростанций, различных отопительных систем. В металлургической практике тепловые эффекты химических реакций используются при расчете тепловых балансов различных химических процессов для определения возможности, условий протекания технологических процессов, проектирования заводской аппаратуры.

Условия протекания технологического процесса зависят от количества теплоты, выделившейся в ходе химической реакции. Так, восстановление оксида свинца начинается при 160–185 °С в слабо восстановительной среде:

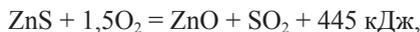


поскольку сгорание кокса по реакции (4.1) сопровождается выделением большего количества тепла, чем по реакции (4.2), и энергетически более выгодно:



Это определяет минимальный расход кокса для поддержания в печи необходимой температуры (1000 °С) при восстановительном обжиге PbO.

В ходе окислительного обжига цинковых концентратов сульфиды цинка окисляются кислородом воздуха до оксидов при температуре более 800 °С согласно реакции



а при температуре 600–700 °С окисление сульфидов протекает с образованием сульфатов:

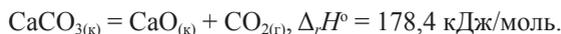


В металлургии стали часто использовать *автогенные* процессы, протекающие полностью за счет тепла от окисления сульфидов (за счет тепловых эффектов от реакций), без затрат топлива – обжиг цинковых концентратов, плавку медных концентратов на штейн (плавку Ванюкова).

Изучение энергетической стороны химических реакций важно и для биохимии, так как существование живого организма требует источника энергии для процессов жизнедеятельности.

### 4.3. Энтропия

Известно, что любая система стремится принять наиболее устойчивое состояние, которому соответствует состояние с меньшим значением внутренней энергии системы, т. е. экзотермические реакции. Это положение было сформулировано Бергто и Томсеном и получило название принципа Бергто–Томсена (1867). Действительно, подавляющее число химических реакций протекает с выделением тепла, но существуют и эндотермические реакции, протекающие в нормальных условиях. Так, самопроизвольно идет разложение карбоната кальция при высоких температурах:



Таким образом, кроме уменьшения энергии системы должен быть еще фактор, который определяет самопроизвольное протекание процесса при отсутствии теплового эффекта ( $\Delta_r H^\circ = 0$ ) или даже если процесс является эндотермическим ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ). Таким фактором является изменение *энтропии*  $S$ , которая характеризует *неупорядоченность системы*. Впервые понятие «энтропия» было введено немецким ученым Клаузиусом для обозначения теплоты в обратимом процессе, отнесенной к температуре:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Данная формула является математическим выражением II закона термодинамики, сформулированного Клаузиусом следующим образом: *теплота самопроизвольно не может переходить из более холодного тела к горячему.*

Тогда для необратимых процессов  $\Delta S = Q / T$ , что позволило сформулировать принцип самопроизвольного протекания реакции в изолированной системе. Значит, химическая реакция в изолированной системе самопроизвольно и необратимо будет протекать, если энтропия продуктов реакции будет больше энтропии исходных веществ, т. е.  $\Delta S > 0$ .

Другую трактовку энтропии предложил Больцман (рис. 4.4). Он рассматривал энтропию как меру стремления системы к равновесному состоянию. Рассмотрим самопроизвольный процесс, в котором не происходит изменения энергии. Пусть в двух баллонах, соединенных вентиляем, находятся инертные газы ( $T, P = \text{const}$ ), в одном – аргон, в другом – гелий. Если вентиль открыть, начнется процесс смешения газов до тех пор, пока они не распределятся равномерно по всему объему. Процесс самопроизвольного смешения газов происходит без изменения энтальпии ( $\Delta H^0 = 0$ ). Обратный же процесс, т. е. процесс разделения газовой смеси, самопроизвольно протекать не будет. В чем же причина такого поведения газов?

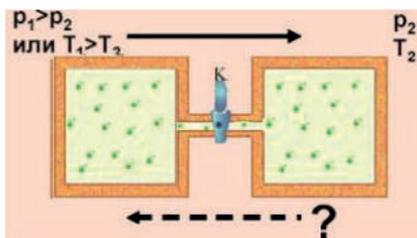


Рис. 4.4. Самопроизвольный процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии

Состояние системы, с одной стороны, можно охарактеризовать определенными значениями ее *макроскопических* параметров (температура, давление, объем, состав), а с другой стороны, отметить, что каждому макросостоянию системы соответствует сумма возможных микросостояний каждой частицы (молекулы, атома): ее положение в про-

странстве, скорость и направление перемещения, энергии. Обычно данному макросостоянию отвечает очень большое число микросостояний (порядка 1020–1040). Число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние системы, называется термодинамической вероятностью состояния ( $W$ ). В рассмотренном выше примере вероятность равномерного распределения молекул обоих газов по всему объему оказывается более высокой, так как при смешении газов резко возрастает число микросостояний, с помощью которых осуществляется макросостояние газовой смеси. В частности, резко увеличивается число возможных взаимных положений атомов гелия и аргона относительно друг друга. Движущей силой самопроизвольного процесса смешения газов будет тенденция к достижению такого состояния, которому отвечает максимальная разупорядоченность распределения частиц. Другими словами, система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Вследствие очень больших величин микросостояний более удобно характеризовать состояние системы величиной, пропорциональной логарифму вероятности осуществления данного макросостояния. Эту величину, названную энтропией ( $S$ ), согласно Больцману можно вычислить по формуле

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

где  $k = R/N_A$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $N_A$  – число Авогадро;  $W$  – число возможных микросостояний системы.

Таким образом, энтропия является мерой разупорядоченности или вероятности состояния системы. При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное энтропия  $S$  возрастает ( $\Delta_r S > 0$ ); если наблюдается обратный процесс, то энтропия в системе уменьшается ( $\Delta_r S < 0$ ). Тогда другая формулировка второго закона термодинамики звучит так: *в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии:  $\Delta_r S > 0$ .*

В отличие от внутренней энергии и энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально или вычислены теоретически. Эта возможность вытекает из *третьего закона термодинамики*, предложенного М. Планком в 1911 г., согласно которому *«при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю».*

Для сравнения энтропии веществ, как и энтальпии, относят к одному молу вещества и *стандартным условиям*  $p = 101,3$  кПа,  $T = 298$  К. Энтропию при этих условиях обозначают  $S^{\circ}_{298}$  (индекс 298 обычно опускают) и называют стандартной. Она имеет размерность Дж/(моль·К).

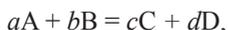
Следует напомнить, что  $S^{\circ}$  для простых веществ не равна нулю. Вещества с более сложными молекулами характеризуются большим числом микросостояний, что также приводит к увеличению энтропии. Так, энтропия  $O_{3(g)}$  [238,8 Дж/моль·К] больше, чем газообразных  $O_2$  (205,0 Дж/моль·К) и  $O$  (160,9 Дж/моль·К). У вещества в аморфном состоянии энтропия больше, чем в кристаллическом (более упорядоченном) состоянии.

Изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартных условиях обозначают  $\Delta_r S^{\circ}$  и рассчитывают в соответствии со следствием закона Гесса: *стандартное изменение энтропии при химической реакции равно сумме стандартных энтропий конечных продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (i, j):*

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum i \Delta S^{\circ}_{\text{продукты реакции}} - \sum j \Delta S^{\circ}_{\text{исходные вещества}}$$

где  $\Delta_r S^{\circ}$  – *стандартная энтропия* соединения, Дж/моль·К.

Так, для химической реакции, представленной в общем виде



изменение энтропии системы рассчитывается по уравнению

$$\Delta_r S^{\circ} = c S^{\circ}_C + d S^{\circ}_D - a S^{\circ}_A - b S^{\circ}_B.$$

**Пример 2.** Будет ли протекать самопроизвольно процесс



*Решение*

Запишем выражение для изменения энтропии реакции, используя следствие закона Гесса:  $\Delta_r S^{\circ} = 2S^{\circ}_{CO} - (S^{\circ}_C + S^{\circ}_{CO_2})$ .

Воспользовавшись справочными данными, получим

$$\Delta_r S^{\circ} = 2 \cdot 197,7 - (5,7 + 213,7) = 176,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

*Ответ:*  $\Delta_r S^{\circ} > 0$ , значит, процесс протекает самопроизвольно.

**Пример 3.** Определить, будет ли самопроизвольно протекать процесс сублимации йода в изолированной системе:  $I_{2(\text{крист})} \rightleftharpoons I_{2(\text{г})}$ .

*Решение*

Запишем выражение для расчета изменения энтропии реакции, используя следствие закона Гесса:  $\Delta_r S^\circ = S^\circ(I_{2(\text{г})}) - S^\circ(I_{2(\text{крист})})$ .

Воспользовавшись справочными данными, получим

$$\Delta_r S^\circ = 260 - 117 > 0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

*Ответ:*  $\Delta_r S^\circ > 0$ , значит, процесс протекает самопроизвольно.

Энтропия возрастает во всех процессах, сопровождающихся увеличением беспорядка в системе, например при плавлении твердого вещества, при переходе жидкости в пар, при растворении кристаллического вещества. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности, – охлаждение, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов протекают с уменьшением энтропии.

#### 4.4. Энергия Гиббса и направление химических реакций

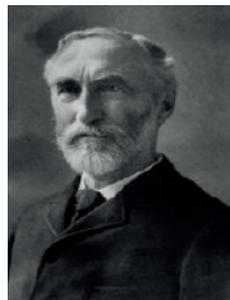
Самопроизвольно, т. е. без затраты работы извне, система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

При протекании любых химических или физико-химических процессов в изобарно-изотермических условиях ( $p, T = \text{const}$ ) одновременно действует две конкурирующие тенденции:

1) с одной стороны, система стремится к минимуму энергии, т. е. к состоянию, соответствующему минимальному значению энтальпии;

2) с другой стороны, система стремится перейти в наиболее вероятное, более разупорядоченное состояние, т. е. в состояние с максимальным значением энтропии.

Иными словами, проявляется действие двух прямо противоположных факторов – *энтальпийного* ( $\Delta_r H$ ) и *энтропийного* ( $T\Delta_r S$ ).



Джозайя-Уиллард Гиббс  
(1839–1903)

Каждый из них, взятый по отдельности, не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций. Тогда логически обоснованным становится использование функции, включающей в себя энтальпию и энтропию. Такой функцией является энергия Гиббса ( $G$ ) (рис. 4.5), которая была введена американским ученым Д. У. Гиббсом:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

Из уравнения следует, если  $\Delta_r G^\circ = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия.

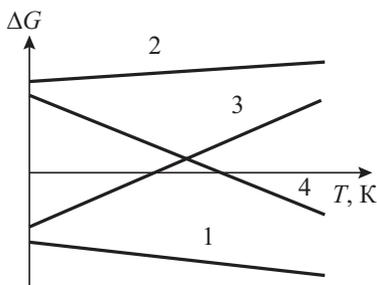


Рис. 4.5. Изменение энергии Гиббса

Если:

1.  $\Delta_r H^\circ < 0$  и  $\Delta_r S^\circ > 0$ , процесс самопроизвольно протекает, так как  $\Delta_r G^\circ < 0$ , например  $C_{(т)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ ;

2.  $\Delta_r H^\circ > 0$  и  $\Delta_r S^\circ < 0$ , процесс не возможен в прямом направлении, но возможен в обратном, так как  $\Delta_r G^\circ > 0$ , например  $3O_{2(г)} = 2O_{3(г)}$ ;

3.  $\Delta_r H^\circ < 0$  и  $\Delta_r S^\circ < 0$ , процесс возможен при низких температурах, например  $2NO_{2(г)} = N_2O_{4(г)}$ ;

4.  $\Delta_r H^\circ > 0$  и  $\Delta_r S^\circ > 0$ , процесс возможен при высоких температурах, например  $2Cu_2O_{(т)} = 4Cu_{(т)} + O_{2(г)}$ .

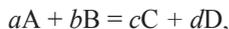
Способ расчета изменения энергии Гиббса в химическом процессе аналогичен расчету  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ , т. е. можно использовать следствие закона Гесса: стандартное изменение  $\Delta_r G^\circ$  реакции равно сумме стандартных  $\Delta G^\circ$  образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных  $\Delta_r G^\circ$  образования исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов ( $i, j$ )

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ,$$

продукты реакции      исходные вещества

где  $\Delta_f G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса образования веществ.

Например, для химической реакции, представленной в общем виде:



$$\Delta_r G^\circ = c \Delta_f G^\circ_C + d \Delta_f G^\circ_D - a \Delta_f G^\circ_A - b \Delta_f G^\circ_B.$$

Для расчета изменения энергии Гиббса процесса  $\Delta_r G^\circ_{298}$  необходимо знать значения *стандартной энергии Гиббса образования вещества*, которую понимают, как *изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, взятых в стандартном состоянии*.

Значения  $\Delta_f G^\circ$  простых веществ в наиболее устойчивом состоянии принимают равными нулю.

Возможен расчет  $\Delta_r G^\circ$  через константу равновесия  $K_{\text{равн}}$ , электродвижущую силу ( $E^\circ$ ) окислительно-восстановительной реакции:

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{равн}},$$

$$\Delta_r G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ.$$

Таким образом, *изменение свободной энергии Гиббса является критерием определения направления самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях*.

**Пример 4.** Определить направление самопроизвольного протекания реакции  $\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} = 3\text{S}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ .

*Первый способ:* решение по уравнению Гиббса.

1. Выпишем значения  $\Delta_f H^\circ$  и  $S^\circ$  для каждого вещества в уравнении реакции, пользуясь таблицей термодинамических величин. Получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - (\Delta_f H^\circ_{\text{SO}_2} + 2\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{S}}) = \\ &= 2(-285,8) - (-297,0 + 2(-20,9)) = -232,8 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 3S^\circ_{\text{S}} + 2S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - (S^\circ_{\text{SO}_2} + 2S^\circ_{\text{H}_2\text{S}}) = \\ &= 3 \cdot 31,9 + 2 \cdot 70,0 - (248,1 + 2 \cdot 205,7) = -423,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

2. Вычислим  $\Delta_r G^\circ$ , используя уравнение Гиббса  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ ,

$$\Delta_r G^\circ = -232,91 - 298(-0,4238) = -106,5 \text{ кДж}.$$

*Второй способ:* решение по следствию закона Гесса

1. Запишем выражение для расчета, используя следствие закона Гесса. Выпишем значения стандартных энергий Гиббса образования веществ:  $\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O(ж)}} = -237,2$  кДж/моль;  $\Delta_f G^\circ_{\text{SO}_2} = -300,4$  кДж/моль;  $\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{S}} = -33,01$  кДж.

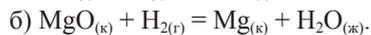
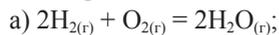
$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O(ж)}} - (\Delta_f G^\circ_{\text{SO}_2} + 2\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{S}}) = 2(-237,2) - (-300,4 + 2(-33,01)) = -474,4 + 366,42 = -107,9 \text{ кДж/моль.}$$

Так как  $\Delta_r G^\circ \ll 0$ , следовательно, процесс термодинамически возможен самопроизвольно в прямом направлении в стандартных условиях.

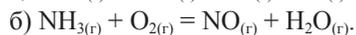
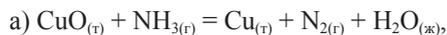
## Контрольные вопросы и упражнения

1. Дайте определения основным законам термодинамики.
2. Назовите параметры и термодинамические функции, которые описывают состояние химической системы. Дайте определения понятиям энтальпия, стандартная энтальпия образования вещества. Сформулируйте первый закон термодинамики.
3. Дайте определение понятия тепловой эффект химической реакции. Как энтальпия связана с тепловым эффектом реакции?
4. Укажите признаки термохимического уравнения. Какова масса образовавшегося оксида, если при окислении халькозина выделилось 795 кДж теплоты в соответствии с термохимическим уравнением
 
$$\text{Cu}_2\text{S}_{(т)} + 2\text{O}_{2(г)} = 2\text{CuO}_{(т)} + \text{SO}_{2(г)} + 530 \text{ кДж/моль?}$$
5. Приведите примеры использования расчётов тепловых эффектов на практике.
6. Сформулируйте закон Гесса: укажите существенные связи между изучаемыми явлениями и величинами; математическое или графическое выражение; опыты и факты, подтверждающие справедливость закона; границы применения; следствия и функции; теоретическое и практическое применение.
7. Дайте определение понятиям энтропия, энергия Гиббса. Объясните сущность второго закона термодинамики. Почему данный закон имеет несколько формулировок?

8. Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных реакций изменение энтропии способствует самопроизвольному протеканию реакций:



9. Укажите способы расчета энергии Гиббса. Пользуясь справочными данными, рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  следующих реакций:



## 5. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Базовые понятия:** скорость; катализатор; закон действующих масс; правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса, химическое равновесие; константа равновесия; принцип Ле-Шателье.

**Базовые операции:** умение рассчитывать скорость реакции по закону действующих масс; строить графики скорости реакции от концентрации; рассчитывать константы равновесия, энергию Гиббса.

**Базовые методы:** термодинамический метод определения направления самопроизвольного протекания химической реакции; графический метод определения константы скорости и энергии активации.

### 5.1. Основные понятия химической кинетики

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

Реакция, протекающая в одной фазе, называется *гомогенной*, а реакция, протекающая на границе раздела фаз, – *гетерогенной*. Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Для гетерогенных реакций «реакционным пространством» служит поверхность раздела фаз.

При неизменном объеме системы скорость *гомогенной реакции* равна изменению концентрации *реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства*:

$$V_{\text{ср}} = (C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm \Delta C / \Delta t,$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации вещества в момент времени  $t_1$  и  $t_2$ . Знак  $\pm$  используется для того, чтобы скорость реакции всегда была положительной. Если скорость реакции определяется по изменению концентрации исходных веществ, то берется знак «минус», а по изменению концентраций продуктов реакции – знак «плюс».

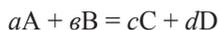
*Гетерогенные реакции* идут на поверхности раздела фаз, и их скорость зависит от величины этой поверхности  $S$ .

Число частиц, участвующих в элементарном химическом акте (или элементарной стадии), называют его (или ее) *молекулярностью*.

При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц реагирующих веществ между собой. Число таких столкновений в единицу времени будет пропорционально количеству реагентов, т. е. их концентрации. На основании этих соображений был установлен закон действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1864–1867 гг.): *при постоянной температуре скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*.

Если реакция протекает путем прямого превращения исходных веществ в продукты реакции, то такая реакция называется *элементарной*. Сложные реакции протекают через несколько элементарных стадий.

Для любой элементарной стадии гомогенной реакции



*скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции для этой элементарной стадии:*

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

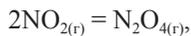
где  $k$  – константа скорости реакции;  $C_A$  и  $C_B$  – соответствующие молярные концентрации А и В.

Константа скорости реакции численно равна скорости  $V$  при произведении концентраций реагентов, равном единице. Согласно определению  $k$  не зависит от концентрации реагентов и времени.

Коэффициенты  $a$ ,  $b$  – порядок реакции по веществам А и В. Теоретически порядки реакции по реагентам предсказать трудно, они могут быть целыми, дробными, отрицательными величинами, а также равными нулю. Обычно они отличаются от значений соответствующих стехиометрических коэффициентов. Суммарный порядок реакции находится как сумма  $n$  и  $m$ .

Уравнения, показывающие зависимость скорости реакции от концентрации, называются *кинетическими*. Экспериментально найденный характер зависимости скорости многостадийной реакции от концен-

трации реагирующих веществ часто оказывается другим кинетическим уравнением, и порядок реакции совпадает с ее молекулярностью:



$$V = k \cdot C^2_{\text{NO}_2}.$$

В случае многостадийных реакций, если одна из стадий протекает гораздо медленнее других, именно она определяет общий порядок реакции.

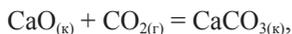
Скорость *гетерогенной реакции* первого порядка с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = k \cdot C \cdot S,$$

где  $C$  – концентрация реагента.

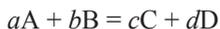
Таким образом, *первой особенностью гетерогенных реакций является влияние на скорость процессов площади реакционной поверхности.*

Вторая особенность заключается в том, что *концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны*, например



$$V = k \cdot C_{\text{CO}_2}.$$

Влияние давления на скорость реакции проявляется, если в реакции участвуют газообразные вещества, концентрация которых пропорциональна давлению. Например, для элементарной стадии одностадийной реакции



$$V = k \cdot p_{\text{A}}^a \cdot p_{\text{B}}^b,$$

где  $p_{\text{A}}$  и  $p_{\text{B}}$  – парциальные давления газов А и В соответственно.

*Парциальное давление* – это давление, которое рассматриваемый газ производил бы на стенки сосуда, если бы он один занимал весь его объем при той же температуре.

**Пример 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций  $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{3(\text{r})}$ , если объем реакционного сосуда уменьшить в 3 раза?

*Решение*

До изменения объема скорость прямой реакции  $V_{\text{п}}$  и скорость обратной реакции  $V_{\text{о}}$  выражались уравнениями:

$$V_{\text{п}} = k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2},$$

$$V_{\text{о}} = k_{\text{о}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

Вследствие уменьшения объема концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет в три раза. Следовательно, теперь

$$V_{\text{п}}' = k_{\text{п}} (3C_{\text{SO}_2})^2 (3C_{\text{O}_2}) = 27k_{\text{п}} C_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2},$$

$$V_{\text{о}}' = k_{\text{о}} (3C_{\text{SO}_3})^2 = 9k_{\text{о}} C_{\text{SO}_3}^2.$$

*Ответ:* сравнивая соответствующие выражения, находим, что скорость прямой реакции увеличится в 27 раз, а обратной возрастет в 9 раз.

Скорость реакции с ростом температуры почти всегда увеличивается. При небольшом изменении температуры в первом приближении соблюдается правило Вант-Гоффа: *повышение температуры на каждые 10 градусов увеличивает скорость реакции в 2–4 раза.*

Его математическое выражение имеет вид

$$\frac{V_{T+\Delta T}}{V_T} + \frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}},$$

где  $V_T$ ,  $V_{T+\Delta T}$ ,  $k_T$ ,  $k_{T+\Delta T}$  – скорости и константы скорости реакции при соответствующих температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции.

В широком интервале температур достаточно точным является *уравнение Аррениуса:*

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

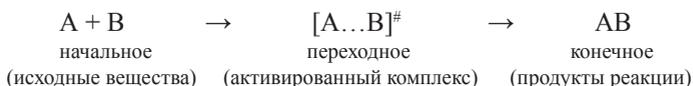
где  $k$  – константа скорости реакции;  $e$  – основание натурального логарифма;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – количество соударений частиц реагирующих веществ, зависящее от массы и размера частиц;  $E_a$  – *энергия активации, она равна минимальному запасу энергии частиц, столкновение которых приводит к образованию продуктов реакции.* Чем меньше  $E_a$ , тем больше скорость реакции, и, наоборот, с увеличением  $E_a$  скорость уменьшается.

Однако не каждое столкновение частиц, обладающих достаточным для протекания реакции запасом энергии, заканчивается актом химического взаимодействия. В момент соударения они могут быть ориентированы неблагоприятным для взаимодействия образом. Это обстоятельство учитывается величиной энтропии активации  $\Delta S^\circ$ , которая тем больше, чем больше число способов ориентации реагирующих частиц при столкновении, благоприятных для химического взаимодействия.

Химическое превращение происходит тогда, когда возникают условия для перераспределения электронной плотности столкнувшихся частиц. Этот процесс требует затраты энергии и протекает во времени. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого *активированного комплекса*.



Ход этой реакции можно охарактеризовать тремя последовательными состояниями системы:



Активированный комплекс обладает максимальной энергией на пути реакции, поэтому он нестабилен (рис. 5.1). Он отличается от молекулы по значениям энергии связей, длины связей и углов между связями, которые в активированном комплексе искажены.

Итак, скорость химической реакции тем больше, чем больше температура, меньше энергия активации  $E_a$  или энтальпия активации  $\Delta H^\circ$  ( $E_a \approx \Delta H^\circ$ ) и больше энтропия активации  $\Delta S^\circ$ . Скорость одностадийной (элементарной) реакции всегда увеличивается при возрастании температуры. Однако существуют многостадийные реакции, скорость которых уменьшается при повышении температуры. Это возможно лишь тогда, когда механизм реакции не отвечает стехиометрическому уравнению.

Катализатор изменяет скорость химической реакции, но сам не расходуется. Процесс в присутствии катализатора называется *катализом*. Увеличение скорости катализируемой реакции связано с меньшей энергией активации Гиббса нового пути реакции. Катализ бывает гомогенный и гетерогенный. При *гомогенном* катализе катализатор и ре-

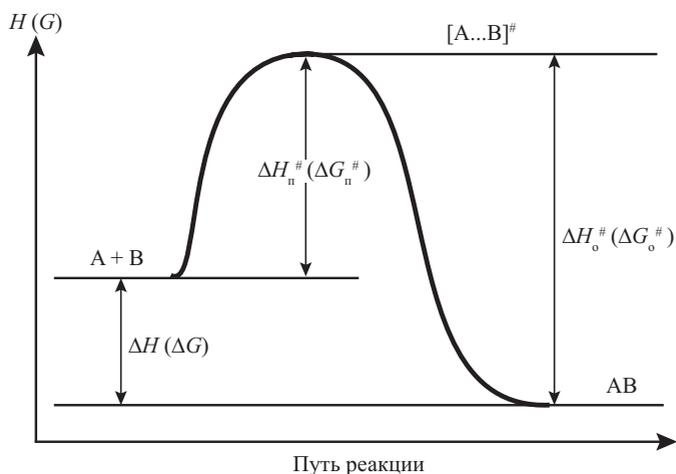
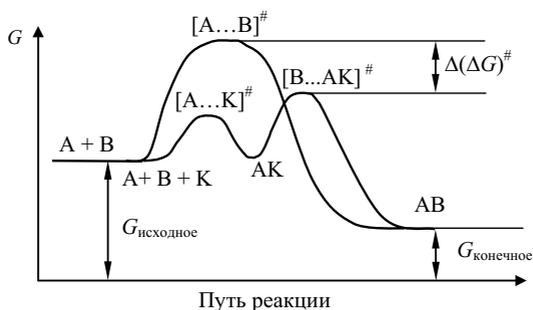
Рис. 5.1. Энергетическая схема хода реакции  $A + B = AB$ 

Рис. 5.2. Энергетическая схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора

агирующие вещества находятся в одной фазе – жидкой. *Гетерогенный* катализ имеет место на поверхности раздела фаз.

На рис. 5.2 показана энергетическая диаграмма хода реакции  $A + B = AB$  ( $\Delta G < 0$ ) в отсутствие катализатора К (верхняя кривая) и в его присутствии (нижняя кривая) в случае гомогенного катализа. В присутствии катализатора снижается значение  $\Delta G^\#$  [на величину  $\Delta(\Delta G^\#)$ ], что приводит к возрастанию скорости реакции.

Вещество А вступает во взаимодействие с катализатором К легче чем с веществом В (в силу малой  $\Delta G^\ddagger$ ), образуя промежуточное соединение АК:

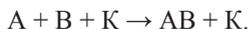


Соединение АК легко взаимодействует с веществом В (в силу малой  $\Delta G^\ddagger$ ), образуя вещества АВ и К:



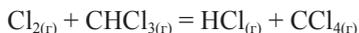
Промежуточное соединение АК отличается от активированного комплекса  $[A \dots K]^\ddagger$  тем, что для него характерен минимум энергии в энергетической схеме хода реакции.

Введение катализатора в реакцию систему не изменяет величины  $\Delta G$  химического процесса. Действительно, суммарное уравнение рассматриваемой каталитической реакции, записанное с учетом неизменности химического состава катализатора, можно представить так:



Гетерогенными обычно являются твердые катализаторы, на поверхности которых реагируют газообразные или жидкие вещества. Выделяют следующие стадии гетерогенно-каталитической реакции: 1) диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора, 2) адсорбция реагентов на поверхности катализатора, 3) реакция на поверхности катализатора, 4) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора, 5) диффузия продуктов от поверхности катализатора.

Для одностадийных процессов порядок реакций совпадает с молекулярностью. Скорость сложных реакций определяется скоростью самой медленной (скорость определяющей) стадии, которую называют ещё *лимитирующей стадией*. Например, взаимодействие хлора с хлороформом



можно представить в виде следующих последовательных стадий:



Часто лимитирующую стадию записывают как необратимую реакцию, а другие стадии – как обратимые реакции.

## 5.2. Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

*Химическим равновесием называют такое состояние реакционной системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.*

Неизменные при постоянных температуре и давлении концентрации, или парциальные давления реагентов системы, в которой установилось равновесие, называют *равновесными*. Связь между равновесными концентрациями всех реагентов выражает предложенный в 1867 г. норвежскими учеными Гюльдбергом и Вааге **закон действующих масс**.

*Отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при фиксированной температуре является постоянной величиной.*

Эта величина называется *константой равновесия*, ее обозначают  $K_c$ .

Для обратимой гомогенной реакции  $aA + bB = cC + dD$

в состоянии равновесия выполняется соотношение

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  и  $[D]$  – равновесные концентрации веществ А, В, С и D;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – показатели степени, в которую возводится концентрация соответствующего вещества, они численно равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении химической реакции. Для выражения константы равновесия в случае газообразных веществ часто вместо равновесных концентраций используют равновесные парциальные давления реагентов:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}.$$

Константа равновесия – важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции при тех или иных условиях.

Выражение для константы равновесия можно получить и из кинетики. Для обратимой одностадийной реакции, например



выражения для скоростей прямой  $V_{\text{п}}$  и обратной  $V_{\text{о}}$  реакции имеют вид

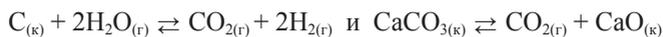
$$V_{\text{п}} = k_{\text{п}} C_{\text{NO}_2}, \quad V_{\text{о}} = k_{\text{о}} C_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

В состоянии химического равновесия

$$V_{\text{п}} = V_{\text{о}} \text{ и } K = \frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{о}}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2},$$

где  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  и  $[\text{NO}_2]$  – соответствующие равновесные концентрации;  $K$  – константа равновесия.

Как и для любого равновесия, условием гетерогенного химического равновесия является равенство нулю энергии Гиббса реакции, т. е.  $\Delta G = 0$ . Особенностью гетерогенных химических равновесий является то, что в уравнения соответствующих констант равновесия не входят члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы химического равновесия. Для гетерогенных химических равновесий



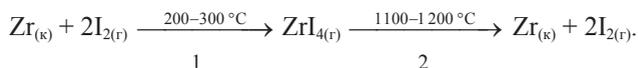
уравнения соответствующих констант равновесия ( $K$ ) имеют вид

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \text{ и } K = [\text{CO}_2],$$

или выраженные через парциальные давления газов:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot (p_{\text{H}_2})^2}{p_{(\text{H}_2\text{O})^2}} \text{ и } K = p_{\text{CO}_2}.$$

Обратимые гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую зону в результате образования и последующего разложения промежуточного газообразного вещества, называются *транспортными*. Примером может служить транспортная реакция циркония с йодом



В зоне 1 с температурой 200–300 °С реакция протекает слева направо, газообразный йодид циркония переходит в зону 2 с температурой 1100–1200 °С, где снова образуется кристаллический цирконий и газообразный йод. Примеси остаются в твердом теле в зоне 1 либо в газообразной фазе в зоне 2. В результате этой реакции получают чистый цирконий. Транспортные химические реакции используются для очистки металлов, получения металлических порошков, полупроводников, нанесения покрытий и т. д.

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G^\circ$  уравнением

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

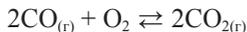
$$\text{При } 298 \text{ К } \Delta_r G^\circ_{298} \text{ (кДж)} = -5,71 \lg K_{298}.$$

**Смещение химического равновесия.** При изменении внешних условий (концентрации реагентов, давления или температуры) химическое равновесие и система переходит в другое равновесное состояние, т. е. происходит *смещение* или *сдвиг равновесия*. Направление смещения равновесия в результате изменения внешних условий описывает *принцип Ле-Шателье*: *если химическая система, находящаяся в состоянии равновесия, подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия*.

Рассмотрим применение данного принципа к смещению равновесия:

1. *Влияние концентрации:* при увеличении концентрации одного из исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов реакции, а при добавлении продуктов – в сторону исходных веществ.

Например, в равновесной системе



равновесие сместится вправо при добавлении как оксида СО, так и кислорода.

2. Влияние *давления* (для химической реакции, которая сопровождается изменением объема системы): *повышение давления сдвигает химическое равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением объема. При понижении давления проявляется обратная зависимость.*

Например, для приведенной реакции  $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(г)}$  *повышение* давления в системе будет сопровождать смещение равновесия в сторону *меньшего* числа газообразных веществ, т. е. вправо ( $3 = 2$ ).

3. Влияние *температуры*: *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, понижение – в сторону экзотермической реакции.*

Для приведенной реакции  $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(г)}$ ,  $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$  повышение температуры способствует смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции, т. е. вправо, так как  $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$ .

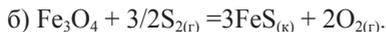
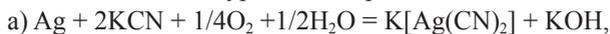
## Контрольные вопросы и упражнения

1. Объясните, как определить скорость химических реакций. В каких единицах она измеряется?

2. Как вы понимаете понятие энергии активации? От каких факторов она зависит?

3. Укажите факторы, влияющие на скорость химической реакции. Какие ограничения имеет правило Вант-Гоффа?

4. Определите границы применения закона действующих масс. Напишите кинетические уравнения процессов:



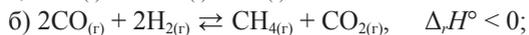
5. Объясните, почему при сравнении реакционной способности вещества учитывается константа скорости, а не скорость реакции.

6. Почему порядок по веществу не совпадает со стехиометрическими коэффициентами?

7. Что характеризует константа равновесия? Объясните на примерах.

8. Почему катализатор не смещает химическое равновесие?

9. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции:



Составьте выражение для константы равновесия процессов.

## 6. РАСТВОРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

**Базовые понятия:** раствор; электролит, неэлектролит, растворитель; растворенное вещество; растворимость; энтальпия растворения; концентрация (процентная, молярная, молярная концентрация эквивалента); массовая доля, мольная доля.

**Базовые операции:** расчет концентрации; расчет растворимости.

**Базовые методы:** графический метод определения растворимости веществ по кривым растворимости.

### 6.1. Общая характеристика растворов

Растворы являются важнейшей частью живой и неживой природы и играют значительную роль в науке и технике. Большая часть руд, концентратов сегодня перерабатывается *гидрометаллургическим* способом, который предполагает выделение металлов из руд, концентратов и отходов производства с помощью водных растворов различных веществ (химических реагентов). Гидрометаллургические процессы – это *выщелачивание* (растворение минералов в водных растворах кислот, щелочей), выделение металлов (*цементация*), осаждение соединений металлов (в виде гидроксидов, малорастворимых солей) из промышленных растворов. Они находят применение в металлургии золота, цинка, кобальта, мышьяка, сурьмы, меди, серебра и др.

*Раствором называют однофазную многокомпонентную систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.* Компоненты раствора – растворитель и растворенное вещество. Обычно *растворителем* считают тот компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора или содержание которого больше.

Растворы классифицируют (основание классификации – *агрегатное состояние*) на газообразные (воздух), жидкие (морская вода), твердые (сплавы различных металлов).

Растворы относят к *дисперсным* системам (от лат. *dispergere* — «рассеивать», «раздроблять»), состоящим из двух и более веществ, одно из которых распределено в виде частиц в другом. Распределенное вещество — это дисперсная фаза, которая распределяется в другом, называемым дисперсионной средой. По *степени дисперсности* дисперсные системы условно разделяют на *грубодисперсные* ( $d > 10^{-3}$  см) и *высокодисперсные* ( $10^{-7} < d < 10^{-8}$  см).

В грубодисперсных системах размер частиц велик по сравнению с молекулами, поэтому это неустойчивые системы, которые со временем разделяются на дисперсную фазу и дисперсионную среду. Они обычно бывают в виде *суспензий или взвесей* — твердых частиц в жидкости либо в виде *эмульсий* — жидких частиц одного вещества, раздробленных в другом жидком веществе. Типичной эмульсией является молоко, в котором маленькие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии получают, например, при взбалтывании глины в воде. В этом случае твердые частицы со временем оседают на дно сосуда.

Наибольшее значение в химии имеют дисперсные системы, в которых средой является жидкость. *Коллоидные растворы* — это высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы состоят из сотен, иногда и тысяч элементарных частиц (молекул, ионов). Их называют *золями*, часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсной средой является жидкость. Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют *гидрозолями*, а если органическая жидкость, — *органозолями*.

В отличие от коллоидного молекулярный или *истинный раствор* (далее просто раствор) — это гомогенная система (однородная) система, в которой размер частиц растворенного вещества соизмерим с размерами молекул или ионов ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  см).

При образовании растворов происходит изменение свойств растворителя и растворенного вещества. Оно обусловлено действием сил межмолекулярного и ион-дипольного взаимодействия, а также силами специфического взаимодействия (донорно-акцепторной и водородной связями).

*Растворение* — это сложный физико-химический процесс, при котором происходит не только физическое дробление и распределение вещества в среде растворителя, но и химическое взаимодействие между компонентами.

*Растворимостью* ( $s$ ) называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. По растворимости в воде все вещества делятся на три группы:

- хорошо растворимые – в 100 г воды растворяется более 10 г вещества (сахар, медный купорос, спирт);
- малорастворимые – растворяется менее 1 г вещества (LiF);
- практически нерастворимые – в раствор переходит менее 0,01 г ( $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ).

Необходимо отметить, что абсолютно нерастворимых веществ нет.

Процесс растворения твердого вещества можно представить следующим образом: отделение молекул от поверхности твердого вещества за счет собственного колебательного движения молекул вещества и притяжение их снова со стороны молекул растворителя; диффузия оторвавшейся молекулы твердого вещества по всему объему растворителя; одновременно с растворением происходит выделение молекул из раствора. Может наступить такой момент, когда скорость растворения и осаждения молекул будут одинаковы. Тогда устанавливается химическое равновесие. Концентрация раствора над осадком (при данной температуре) остается постоянной, т. е. образуется *насыщенный* раствор. В таком растворе при данной температуре не происходит дальнейшего растворения вещества. Предельная растворимость вещества при данной температуре характеризуется так называемым *коэффициентом растворимости* (это такое количество граммов вещества, которое растворяется в 100 г растворителя). *Пересыщенные* растворы очень неустойчивы. Простое сотрясение сосуда или внесение в раствор кристаллика соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества.

Растворимость веществ зависит от их природы и свойств растворителя, давления, температуры, площади соприкосновения твердого вещества с жидкостью, от присутствия посторонних веществ.

Зависимость растворимости от температуры наглядно иллюстрируют кривыми растворимости (рис. 6.1), полученными по экспериментальным данным. По оси абсцисс откладывают температуру, по оси ординат – растворимость ( $s$ ), выраженную, например, числом граммов вещества на 100 г растворителя (либо в других видах концентрации).

Полимеры растворимости, представленные на рис. 6.1, показывают, что растворимость в воде сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  с повышением

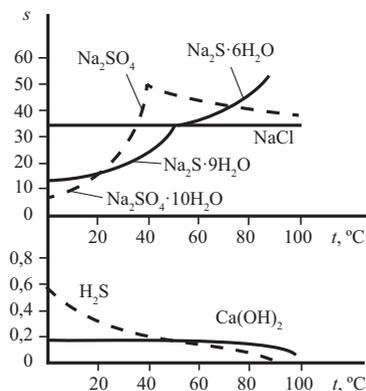


Рис. 6.1. Кривые растворимости некоторых веществ

температуры растёт, растворимость  $\text{NaCl}$  почти не меняется в данном интервале температур, растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$  растёт, а затем уменьшается.

Растворимость газов, например  $\text{H}_2\text{S}$ , увеличивается с понижением температуры и зависит от давления, под которым газ находится над жидкостью. Данная зависимость выражается *законом Генри: растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью:*

$$C = K \cdot P_X,$$

где  $C$  – молярная концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;  $K$  – постоянная Генри для газов, моль·л<sup>-1</sup>·Па<sup>-1</sup>;  $P_X$  – давление газа  $X$  над раствором, Па.

В воде растворяются и многие жидкости. Одни из них, например пероксид водорода, спирт, глицерин, смешиваются с водой в любых отношениях; другие, например эфир, взаимно растворяются до известного предела, образуя систему из двух несмешивающихся жидкостей. Взаимная растворимость жидкостей обычно усиливается с повышением температуры. Установлено, что если в систему из двух несмешивающихся жидкостей ввести третье вещество, которое растворяется в них, но не взаимодействует с каждой из жидкостей, то это вещество растворится как в первой, так и во второй жидкости. Причем, в первом растворе кон-

центрация вещества  $C_1$  будет больше или меньше концентрации вещества во втором растворе  $C_2$ . Независимо от общего количества распределенного вещества при данной температуре и давлении отношение этих концентраций остается неизменным (*закон распределения*):

$$K = C_1 / C_2,$$

где  $K$  – константа равновесия, называемая константой *распределения*.

При растворении жидкостей в воде расслоение жидких растворов определяется природой этих веществ, в частности их полярностью. Зависимость растворимости веществ от их природы хорошо подчиняется правилу «подобное растворяется в подобном». Обычно вещества, состоящие из полярных молекул, и вещества с ионным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях (вода, спирты, жидкий аммиак), а неполярные и малополярные вещества – в неполярных растворителях (бензол, сероуглерод), в частности растворимость толуола в бензоле неограниченная. Наоборот, неполярные и малополярные вещества имеют плохую растворимость в полярном растворителе, например в воде.

В заключение можно отметить, что присутствие посторонних веществ (примесей) в растворе обычно уменьшает растворимость данного вещества. Известно, что растворимость газов, многих жидкостей в растворах в присутствии солей понижается. Так, растворимость фенола в солевом растворе меньше, чем в чистой воде. Понижение растворимости вещества в присутствии солей называется высаливанием. Этот процесс широко используется в металлургической практике. Например, первыми способами разделения лантаноидов были дробное осаждение и дробная кристаллизация, требующие сотен и даже тысяч операций. Метод перекристаллизации используется в металлургии лития, рубидия, бериллия, германия и др. [4, с. 10]<sup>1</sup>. Так, с целью очистки карбоната лития от примесей через водную суспензию карбоната лития пропускают углекислый газ. Полученный гидроксид лития хорошо растворим в воде. При дальнейшем нагревании раствора происходит осаждение селективное карбоната лития от примесей.

Извлечение рубидия из карноллита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) основано на его способности разлагаться горячей водой (90 °С) с отделением  $KCl$  от хлоридов магния, цезия, рубидия вследствие их различной раствори-

<sup>1</sup> Вострикова, Н. М. Химия металлов: учеб. пособие / Н. М. Вострикова, Г. А. Королева. Красноярск, 2015. – 228 с.

мости в воде. Многократная перекристаллизация (до 20 раз) позволяет получить продукт, содержащий до 34 % рубидия [4, с. 10]. Выделение гидроксида бериллия из промышленных сульфатных растворов включает способ кристаллизации сульфата бериллия. Кристаллизация в расплаве используется для получения монокристаллического германия.

**Теории растворов.** Существует две точки зрения на природу растворов: физическая и химическая. Первоначально растворы рассматривались как смеси, возникающие в результате распределения растворенного вещества в среде растворителя (физическая теория растворов). Основная идея представителей физической теории заключалась в том, что свойства растворов зависят от числа молекул растворимого вещества в данном объеме. Такая идея хорошо согласовывалась с экспериментальными данными, полученными при изучении осмотического давления (закон Вант-Гоффа), давления пара над раствором (первый закон Рауля), изменения температуры кипения и замерзания (второй закон Рауля) растворов. Однако она не могла объяснить тепловые эффекты при растворении, образование кристаллогидратов, уменьшение объема при растворении [2, с. 144]<sup>1</sup>.

В 1887 г. Д. И. Менделеев выдвинул химическую теорию растворов, согласно которой молекулы растворенного вещества и растворителя взаимодействуют друг с другом с образованием нестойких комплексов – сольватов (или для водных растворов – гидратов). Процесс образования их называется *сольватацией (гидратацией)*. В настоящее время известно, что эти комплексы образуются за счет донорно-акцепторного, диполь-дипольного взаимодействия, водородных связей и т. д. В результате этого взаимодействия образуется тепло. Например, растворение хлорида натрия в воде протекает с образованием гидратов  $\text{Na}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  за счет донорно-акцепторного механизма,  $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – водородной связи:



<sup>1</sup> Коржуков, Н. Г. Общая и неорганическая химия: учеб. пособие / Н. Г. Коржуков. – М. : МИСИС; ИМФРА-М, 2004. – 512 с.



Во многих случаях такие соединения непрочно и легко разлагаются при выделении их в свободном виде. Но иногда из растворов выкристаллизовываются не чистые соли, а их соединения с водой – кристаллогидраты. Например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Образование гидратов иногда настолько изменяет свойства растворенного вещества, что может быть обнаружено прямым наблюдением. Безводный  $\text{CuSO}_4$  бесцветен, а водный раствор этой соли имеет синюю окраску.

Дальнейшее развитие химическая теория получила в трудах ученых Д. П. Коновалова, И. А. Каблукова, Н. С. Курнакова, которые понимали, что процесс растворения – это сложный процесс. Растворы образуются за счет взаимодействия частиц растворенного вещества и растворителя.

**Энергетические процессы растворения.** При растворимости вещества происходит два основных процесса:

- разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества;
- взаимодействие растворителя с частицами растворенного вещества с образованием гидратов (сольватов).

Оба процесса связаны с изменением энергии системы вещество – растворитель. При разрушении структуры растворенного вещества происходит затрата определенного количества энергии, а при взаимодействии растворителя с частицами растворенного вещества происходит выделение тепла. В зависимости от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения может быть эндо- или экзотермическим:

$$Q_{\text{раствор}} = Q_{\text{гидрат}} + Q_{\text{крист. руш}}$$

где  $Q_{\text{раствор}}$  – теплота растворения 1 моля вещества;  $Q_{\text{гидрат}}$  – количество тепла, выделяемого при образовании 1 моля гидрата;  $Q_{\text{крист. руш}}$  – коли-

чество тепла, необходимого для разрушения кристаллической решетки 1 моля вещества.

При растворении ионных кристаллов и других веществ, в которых под действием растворителя происходит разрыв химических связей, энергия настолько велика, что редко компенсируется энергией взаимодействия растворителя с ионами растворенного вещества. Процесс растворения чаще является *эндотермическим*. Поэтому нагревание вызывает увеличение растворимости веществ, например таких, как  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии гидратации растворенного вещества, то растворение идет с выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{раст.}} < 0$ ), т. е. это *экзотермический* процесс. Примером может быть растворение  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , гипса. Для них повышение температуры приводит к уменьшению растворимости соединений. Растворение газов всегда экзотермический процесс.

Количество теплоты, поглотившейся (или выделившейся) при растворении одного моля вещества в определенном количестве воды, достаточном для получения раствора, называется *энтальпией растворения* вещества.

## 6.2. Способы выражения состава растворов

Состав раствора количественно принято выражать через безразмерные относительные величины – доли (массовую, объемную молярную) и размерные величины – концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества к единице объема раствора.

*Массовая доля*  $\omega$  (или  $C$  – процентная концентрация) – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m_X}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_X$  – масса растворенного вещества;  $m_{\text{р-ра}}$  – масса раствора.

**Пример 1.** В 380 г воды растворено 20 г хлорида натрия. Определить массовую долю раствора.

*Решение*

Воспользуемся формулой

$$\omega = \frac{m_X}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% = 20/(380 + 20) = 0,05 \text{ или } 5\%.$$

*Ответ:* 5%-ный раствор.

*Молярная концентрация*  $M$  (молярность) определяется числом молей вещества в 1 л раствора:

$$C = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $V$  – объем раствора, л.

**Пример 2.** Вычислить молярность раствора, полученного растворением 23,4 г сульфата натрия в 125 мл раствора.

*Решение*

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г.}$$

$$C_M = 23,4 / (142 \cdot 0,125) = 1,32 \text{ моль/л.}$$

*Ответ:* 1,32 моль/л.

**Пример 3.** Сколько сульфата калия надо взять для приготовления 200 мл 0,5 М раствора?

*Решение*

Молярная масса сульфата калия  $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174 \text{ г/моль.}$

Рассчитаем массу  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , используя формулу

$$m = C_M \cdot M \cdot V = 0,5 \cdot 0,2 \cdot 174 = 17,4 \text{ г.}$$

*Ответ:* 17,4 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Для определения молярной концентрации эквивалентов необходимо пользоваться понятиями эквивалент ( $\text{Э}$ ) и фактор эквивалентности  $f_3$  (см. гл. 1).

*Молярная концентрация эквивалентов*  $C_N$  (нормальность или  $n$ ) – это отношение количества эквивалентов вещества к объему раствора:

$$C_N = m/M_{\text{эkv}} \cdot V,$$

где  $m$  – масса растворенного вещества, г;  $M_{\text{эkv}}$  – молярная эквивалентная масса, г/моль-эkv,  $M_{\text{эkv}} = M \cdot f_3$ ;  $V$  – объем раствора, л.

**Пример 4.** Сколько сульфата калия надо взять для приготовления 300 мл 0,2 н раствора?

*Решение*

Молярная масса  $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174$  г.

Молярная эквивалентная масса

$$M_3(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174 \cdot 1/2 = 87 \text{ г /моль-экв.}$$

Рассчитаем массу  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , используя формулу

$$m(\text{K}_2\text{SO}_4) = C_N \cdot M_3 \cdot V = 0,2 \cdot 87 \cdot 0,3 = 5,22 \text{ г.}$$

*Ответ:* 5,22 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

При решении многих задач полезны переходы из одной концентрации в другую, например:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M_X}, \quad \omega = \frac{C \cdot M}{10 \cdot \rho}, \quad \rho = \frac{m}{1000 V},$$

где  $\omega$  – массовая доля растворенного вещества, %;  $\rho$  – плотность раствора, равная отношению массы вещества  $m$  к его объему  $V$ , г/мл; кг/м<sup>3</sup>; г/см<sup>3</sup>;  $C_M$  – молярная концентрация, моль/л.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Перечислите общие свойства растворов.
2. В каких единицах выражается концентрация?
3. Объясните общее и различия физической и химической теорий растворов.

## 7. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Базовые понятия:** электролит; неэлектролит; слабый, сильный электролит; электролитическая диссоциация; степень диссоциации; константа диссоциации; активность; теория Аррениуса; водородный показатель; реакции ионного обмена; гидролиз солей; константа и степень гидролиза; произведение растворимости.

**Базовые операции:** рассчитывать степень и константу диссоциации; составлять уравнение диссоциации слабого электролита; рассчитывать рН, ПР малорастворимых соединений.

**Базовые методы:** экспериментальное определение рН растворов; метод осаждения малорастворимых веществ; смещение химического равновесия в растворах.

### 7.1. Классификация растворов электролитов. Теории растворов

Все вещества делят на электролиты и неэлектролиты. *Неэлектролитами* называют вещества, в растворах которых не содержатся в заметной концентрации ионы. К ним относят многие органические соединения, например спирты, альдегиды, углеводы.

Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации растворенных частиц, но не зависят от их природы. Их называют *коллигативными*. К этим свойствам относятся: понижение давления пара над раствором; понижение температуры замерзания; повышение температуры кипения; осмотическое давление. Коллигативные свойства наиболее четко проявляются в идеальных растворах, между составными частями которых отсутствует химическое взаимодействие. К идеальным растворам по свойствам приближаются лишь *очень разбавленные растворы неэлектролитов*, при образовании которых  $\Delta V \approx 0$ .

*Электролиты* – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. В отличие от металлов носителями заряда в водных растворах являются ионы. В связи с этим металлы называют проводниками I рода, электролиты – проводниками II рода.

В 1833–1834 гг. М. Фарадей открыл законы электролиза. Был разработан электрохимический метод получения веществ путем электролиза.

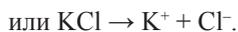
Шведский ученый С. Аррениус проводил опыты по электропроводности раствора (1881 г.) и установил зависимость электропроводности растворов от концентрации электролита. В это время господствовала идея, что вещество под действием электрического тока распадается на противоположно заряженные ионы. С. Аррениус выдвинул ряд идей, которые отражают три основных положения теории электролитической диссоциации:

- электролиты при растворении в воде распадаются (*диссоциируют*) на ионы – заряженные частицы;
- под действием электрического тока ионы двигаются: положительно заряженные – к катоду (–), они называются катионами; отрицательно заряженные – к аноду (+) и называются анионами;
- процесс диссоциации – обратимый. Поэтому в уравнениях реакций ставится знак обратимости, а не равенства, например:

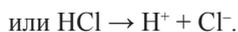
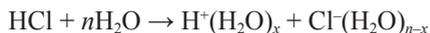


Молекулы электролита распадаются на ионы неполностью. По современным представлениям (на основании трудов И. А. Каблукова, В. А. Кистякова и др.) в зависимости от структуры твердого вещества его диссоциация протекает в различной степени.

**Диссоциация солей с ионной связью.** При взаимодействии хлорида калия с водой происходят разрушение кристаллической решетки соли под действием молекул воды и гидратация ионов (рис. 7.1):



**Диссоциация полярных молекул.** При взаимодействии хлороводорода с водой происходит поляризация связи HCl под действием молекул воды, в результате чего происходит «ионизация» – превращение ковалентной связи в ионную, распад молекулы HCl на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и их гидратация, т. е. взаимодействие образовавшихся ионов с молекулами воды, в результате чего образуются гидратированные ионы:



Процесс диссоциации обратим, и для характеристики состояния вещества в растворе вводится понятие *степень диссоциации* ( $\alpha$ ). Это от-

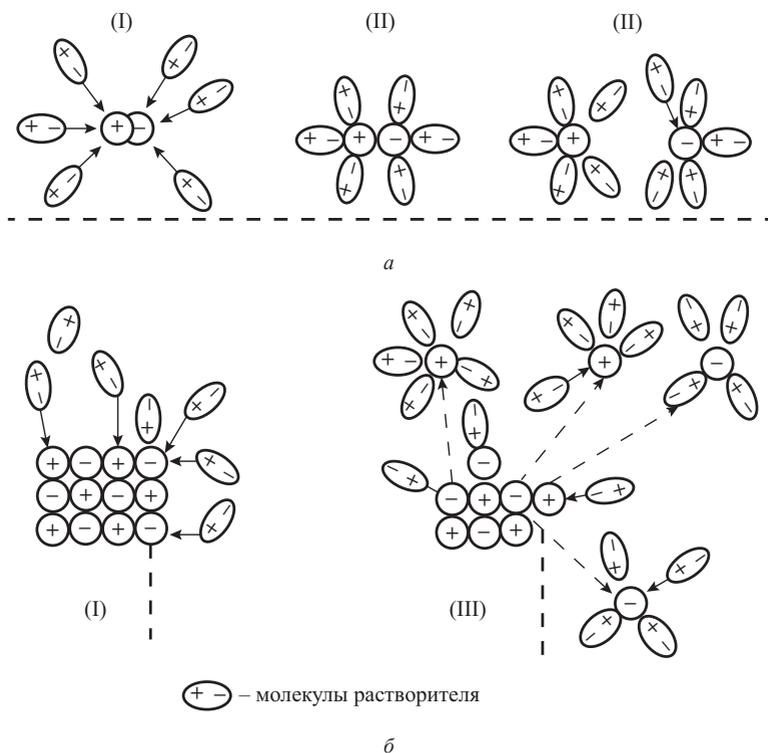


Рис. 7.1. Этапы электролитической диссоциации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б): I – сольватация; II – ионизация; III – диссоциация

ношение числа продиссоциированных молекул  $n_i$ , перешедших в раствор, к общему числу молекул  $N_i$ :

$$\alpha = \frac{n_i}{N_i}.$$

Как следует из выражения, степень диссоциации может изменяться от 0 до 1 – от отсутствия диссоциации до полной диссоциации. Её выражают в долях единицы либо в процентах. По степени диссоциации в 0,1 М растворе электролиты условно делятся на сильные (>30 %), слабые (<3 %). Примеры сильных и слабых электролитов приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Примеры сильных и слабых электролитов

Электролиты	Сильные	Слабые силы
Вода	–	H <sub>2</sub> O
Соли	Практически все растворимые	CdI <sub>2</sub> , Fe(SCN) <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub>
Основания	Щелочи IA группы (LiOH → CsOH) и IIA группы (Ca(OH) <sub>2</sub> → Ba(OH) <sub>2</sub> )	NH <sub>4</sub> OH (щелочь), основные и амфотерные гидроксиды, нерастворимые в воде Fe(OH) <sub>2</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> и др.
Кислоты	Бескислородные: HCl, HBr, HI. Кислородсодержащие: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , HMnO <sub>4</sub>	Бескислородные: HF, H <sub>2</sub> S, HCN. Кислородсодержащие (примеры): H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HClO, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH и др.

Степень диссоциации зависит от природы растворителя, от полярности связи, по которым происходит диссоциация, от температуры, концентрации. Например, согласно уравнению диссоциации уксусной кислоты



добавление одного из продуктов реакции, т. е. одноименного иона, в соответствии с принципом Ле Шателье будет смещать равновесие влево. При увеличении концентрации ионов H<sup>+</sup> или ацетат-ионов (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) возрастает и концентрация недиссоциированных молекул CH<sub>3</sub>COOH. Следовательно, *введение в раствор электролита одноименного иона подавляет диссоциацию электролита и тем самым уменьшает степень диссоциации α.*

Степень диссоциации может быть определена методами *криоскопии* и *эбулиоскопии* [2, с. 166].

Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован и *константой* электролитической диссоциации K<sub>д</sub>. Применяя к равновесию уксусной кислоты понятие о константе равновесия, получим

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

В данном случае константа равновесия называется константой диссоциации  $K_d$ , поскольку она характеризует способность электролита диссоциировать на ионы: чем больше ионов в растворе, тем больше  $K_d$ .

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации, что определяет ее более общей характеристикой электролита, чем степень диссоциации.

Установлено экспериментально, что многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, и каждая из стадий характеризуется своей константой диссоциации. Например, диссоциацию ортофосфорной кислоты можно представить системой уравнений



Как видно, константа диссоциации по первой ступени больше последующих констант, т. е.  $K_1 > K_2 > K_3$ . Константа диссоциации суммарного процесса равна произведению констант диссоциации по всем ступеням:

$$K_d = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

Константа диссоциации *взаимосвязана со степенью диссоциации и концентрацией* раствора. Определим эту зависимость на примере уксусной кислоты.

$$K_d = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha},$$

где  $C$  – исходная концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л;  $\alpha$  – степень диссоциации;  $\alpha \cdot C$  – концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$ ;  $C - \alpha \cdot C = (1 - \alpha)C$  – концентрация недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Для разбавленных растворов слабого электролита  $\alpha$  очень мала ( $1 - \alpha \cong 1$ ), тогда  $K_d = C \cdot \alpha^2$ , следовательно,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}.$$

Данные выражения являются математическим выражением *закона разбавления*, установленного В. Оствальдом (1888 г.), согласно которому *при разбавлении раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается*.

Сильный электролит полностью диссоциирует на ионы не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации, поэтому в уравнении диссоциации сильных электролитов можно поставить знак необратимости, например  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .

В этом случае  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}]$  и степень диссоциации равна 1:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HCl}]} = 1.$$

Учет ионных взаимодействий в растворе сильного электролита осуществляется заменой концентраций на *эффективную (кажущуюся) концентрацию или активность a*:

$$a = f \cdot C,$$

где  $f$  – коэффициент активности, мера различия идеального и реального растворов, т. е. взаимодействия ионов.

Активность введена для учета влияния межйонных сил, возникающих за счет электростатического взаимодействия между ионами в растворе электролита: каждый ион окружен ионами противоположного заряда, уменьшая тем самым его подвижность, образуя так называемую «ионную атмосферу». При этом ионы в реакциях ведут себя так, как будто концентрация их меньше действительной, определяемой аналитически. Поэтому под *активностью* иона или молекулы понимают концентрацию, соответственно которой они действуют в химической реакции. Например, в 1 М растворе хлорида натрия активность ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  равна 0,65 моль/л, т. е. эти ионы ведут себя так, как будто их концентрация в растворе не 1 моль/л, а 0,65 моль/л.

Теория Аррениуса смогла объяснить свойства сильных электролитов, рассчитать изотонический коэффициент, поведение электролита под действием электрического тока, определить понятия «кислота», «основание», их поведение в воде, гидролиз солей. Однако теория Аррениуса не позволяет до конца объяснить кислотно-основные свойства многих веществ и дополняется теориями Бренстеда-Лоури и Льюиса.

## 7.2. Диссоциация воды. Водородный показатель

Чистая вода почти не проводит электрический ток и является очень слабым электролитом. Равновесие в воде



характеризуется константой диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Подставив в это выражение соответствующие значения (при  $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$   $K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$  молей), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Произведение равновесных концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  называется ионным произведением воды, обозначается  $K_w$ .

Прологарифмировав это выражение и принимая за *водородный* показатель  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$  и *гидроксильный* показатель  $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$ , получим следующее выражение:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w \cong 14.$$

На основании величины  $K_w$  определяется шкала pH:

нейтральный раствор	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ,	$\text{pH} = 7$ ,	$\text{pOH} = 7$ ;
кислый раствор	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ,	$\text{pH} < 7$ ,	$\text{pOH} > 7$ ;
щелочной раствор	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ,	$\text{pH} > 7$ ,	$\text{pOH} < 7$ .

Определение pH раствора может быть произведено с помощью специального прибора – pH-метра или специальных веществ, называемых кислотно-основными индикаторами.

*Индикаторами* называют вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. К ним относят лакмус, фенолфталеин, метилоранж. Это обычно слабые органические кислоты или основания, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. В практической деятельности используются наиболее *универсальные индикаторы*, изменение окраски которых происходит в широком диапазоне pH. Для более точного определения значения pH растворов ис-

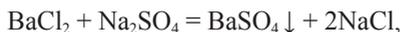
пользуют сложную смесь нескольких индикаторов, нанесенную на фильтровальную бумагу (так называемый «Универсальный индикатор Кольтоффа»).

### 7.3. Ионные равновесия в растворах электролитов. Гидролиз солей

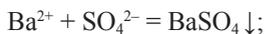
При взаимодействии растворов электролитов могут протекать реакции, не связанные с изменением зарядов ионов. Они называются реакциями *ионного обмена* или просто *обменными*.

Направление их определяет возможность образования малорастворимых, слабодиссоциирующих ионов или молекул, а также газообразных веществ, удаляемых из сферы реакции по мере ее протекания. Суть протекающего процесса отражают *сокращенные ионные уравнения*, в которых нерастворимые в воде соединения (оксиды, кислоты, основания, соли) записываются в молекулярном виде (прил. 3). Рассмотрим четыре типичных варианта. Реакции практически необратимы, если:

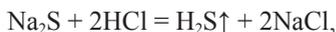
- *образуется осадок* ( $\downarrow$ ) (рис. 7.2), например:  
молекулярное уравнение



краткое ионно-молекулярное уравнение



- *выделяются газообразные вещества* ( $\uparrow$ ), например:  
молекулярное уравнение



краткое ионно-молекулярное уравнение



- *образуется слабый электролит*, например:  
молекулярное уравнение:

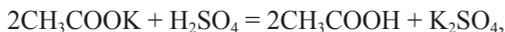




Рис. 7.2. Получение сульфата бария



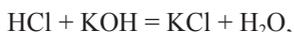
Рис. 7.3. Получение аммиаката меди (II)

краткое ионно-молекулярное уравнение



К этому типу относится и реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит – вода:

молекулярное уравнение



краткое ионно-молекулярное уравнение



• образуются комплексные соединения, например:  
молекулярное уравнение<sup>1</sup> (рис. 7.3)



ионно-молекулярное уравнение



Во всех остальных случаях реакции обмена обратимы ( $\rightleftharpoons$ ).

Реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды с образованием слабого электролита называется *гидролизом*. Причиной гидролиза является нарушение кислотно-основного равновесия электролитической диссоциации воды, а его движущей силой

<sup>1</sup> Получение аммиаката меди (II) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=kZa1N5YCXoo>.

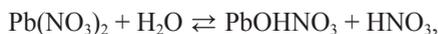
образование малодиссоциированного вещества. В результате гидролиза изменяется рН среды.

Гидролиз солей включает две основные стадии: полную электролитическую диссоциацию соли на ионы и последующего взаимодействия ионов соли с ионами воды.

В зависимости от силы кислот и оснований, образующих соли, выделяют три типа гидролиза.

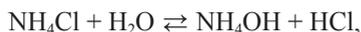
*1. Гидролиз по катиону:*

а) соль образована многозарядным катионом слабого основания и сильной кислотой<sup>1</sup>:



Гидролиз протекает преимущественно по первой ступени с образованием основных солей (константа гидролиза по первой ступени  $K_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$  намного больше константы гидролиза второй ступени  $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$ ), рН раствора  $< 7$ ;

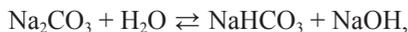
б) соль образована однозарядным катионом слабого основания и сильной кислотой<sup>2</sup>:



В результате гидролиза образуется слабое основание, среда раствора кислая (рН  $< 7$ ).

*2. Гидролиз по аниону:*

а) соль многоосновной слабой кислоты и сильного основания гидролизуеться по первой ступени с образованием кислой соли ( $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} > K_2 = 2,5 \cdot 10^{-8}$ ), рН  $> 7$ :

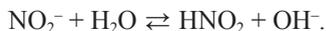


б) соль одноосновной слабой кислоты и сильного основания:



<sup>1</sup> Определение рН раствора солей [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=eU4dOXKEPwU&t=13s>.

<sup>2</sup> Там же.



В результате гидролиза образуется слабая кислота, среда раствора щелочная ( $\text{pH} > 7$ ).

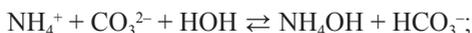
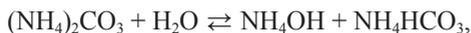
3. *Гидролиз по катиону и аниону:*

а) *соль многоосновной слабой кислоты и многоосновного слабого основания* (в таблице растворимости, как правило, прочерк) гидролизуется до конца, ионное уравнение не пишется:

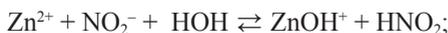
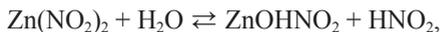


Поэтому сульфид алюминия не может существовать в водных растворах;

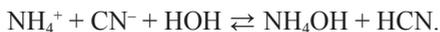
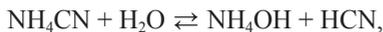
б) *соль однозарядного катиона слабого основания и многозарядного аниона* слабой кислоты протекает преимущественно с образованием кислой соли, например:



в) *соль многозарядного катиона слабого основания и однозарядного аниона* слабой кислоты гидролизуется с образованием основной соли:

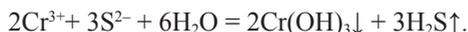
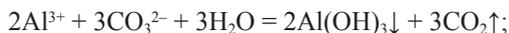
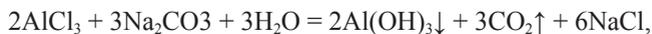


г) *соль, образованная однозарядным катионом слабого основания и однозарядным анионом слабой кислоты:*



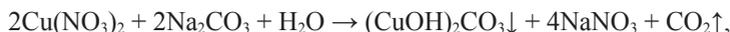
Гидролиз таких солей протекает в значительной степени, так как продуктами гидролиза являются слабое основание и слабая кислота. Реакция среды в этом случае близка к нейтральной, точное значение определяется соотношением констант диссоциации кислоты и основания. Для рассматриваемого случая сравним константы диссоциации:  $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 6,3 \cdot 10^{-5} > K_d(\text{HCN}) = 6,2 \cdot 10^{-10}$ , следовательно, среда раствора будет слабощелочной,  $\text{pH} \approx 7-8$ .

**Реакции обмена, сопровождающиеся гидролизом.** При взаимодействии солей многозарядных катионов слабых оснований ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.) с водными растворами карбонатов, сульфитов и сульфидов щелочных металлов гидролиз идет до конца с образованием осадка и выделением газа:



В этих случаях происходит взаимное усиление гидролиза солей ( $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ ), связанное со смещением равновесия вследствие образования воды (нейтрализация ионов водорода, образующихся при гидролизе  $\text{AlCl}_3$ , и гидроксид-ионов – продуктов гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

При взаимодействии солей меди (II) с растворами карбонатов натрия и калия образуются менее растворимые основные карбонаты:



Соли, образованные катионом *сильного основания* и анионом *сильной кислоты* ( $\text{LiBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$  и др.), не подвергаются гидролизу, так как катион и анион соли не могут при взаимодействии с водой образовать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ( $\text{pH} = 7$ ).

Малорастворимые соли ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и др.) практически не гидролизуются из-за очень низкой концентрации ионов в водных растворах их солей.

Смещение равновесия гидролиза определяется правилом Лешателье. Более полному гидролизу способствует разбавление раствора, увеличение температуры, а также введение противоионов ( $\text{OH}^-$ ), связывающих ионы  $\text{H}^+$  в слабодиссоциирующий электролит  $\text{H}_2\text{O}$ . Если продукты гидролиза выводятся из сферы реакции (в виде осадка или газа), то процесс может протекать до конца.

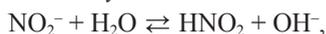
**Количественная характеристика гидролиза.** Гидролиз солей – обратимый процесс, поэтому количественно его можно характеризовать константой и степенью гидролиза.

Под степенью гидролиза понимают отношение числа гидролизованных частиц  $n$  к их общему числу в растворе  $N$ :

$$h = n/N.$$

Константа гидролиза соли определяется его типом:

по аниону:



$$K_r = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} \quad \text{или} \quad K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дHNO}_2}}.$$

Аналогично преобразования можно провести и для других случаев гидролиза:

$$\text{гидролиз по катиону} \quad K_r = \frac{K_w}{K_{\text{д слаб. основания}}},$$

$$\text{гидролиз по катиону и аниону} \quad K_r = \frac{K_w}{K_{\text{д слаб. основания}} \cdot K_{\text{д слаб. кислоты}}}.$$

Выражение для константы гидролиза показывает влияние силы электролита. Чем слабее кислота или основание в составе соли, тем сильнее эта соль гидролизуеться.

*В гидрометаллургическом производстве гидролиз нередко является частью технологического процесса:*

- при гидролизе хлоридных растворов металлов Pt-группы селективно выделяются 70–80 % Sb в виде  $\text{SbOCl}$  и 60–70 % Te в виде  $\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- на операции финишного обезблагораживания растворов аффинажного производства из раствора гидролитически осаждают  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и основные соли;
  - в процессах аффинажа Pt-металлов свыше 95 % примесных неблагородных металлов (Cu, Ni, Pb, Sn, Sb) гидролитически осаждаются в виде простых и сложных гидроксидов;
  - гидролизом сульфатных растворов в металлургических операциях получают диоксид титана:



- гидролиз служит для очистки ценных компонентов раствора от примесей солей ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ).

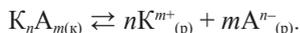
В ряде случаев извлечение ценных металлов из промышленных растворов при выщелачивании твердой фазы *основной процесс осложняет гидролиз*, снижая степень извлечения металлов. Так, гидролиз цианида калия



снижает степень извлечения золота в раствор в цианидном способе переработки золотосодержащих концентратов, поэтому подбираются условия для смещения равновесия гидролиза влево, т. е. в сторону его подавления.

#### 7.4. Гетерогенные ионные равновесия. Произведение растворимости

Одним из специфических равновесий, которое возможно в водных растворах, является *гетерогенное равновесие* (прил. 4). Это равновесие твердого малорастворимого вещества в воде, которое при растворении образует ионы, т. е. является сильным электролитом (рис. 7.4). Равновесие в растворе такого электролита можно записать следующим образом:



Константа этого равновесия называется *произведением растворимости* (ПР):

$$K = \frac{[\text{K}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_{m(\text{с})}]} \quad \text{или} \quad \text{ПР}_{\text{K}_n\text{A}_m} = K [\text{K}_n\text{A}_m] = [\text{K}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m.$$

Как и константы других процессов, величина ПР при определенных значениях температуры постоянна и от концентрации ионов не зависит. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие:



для которого  $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ .

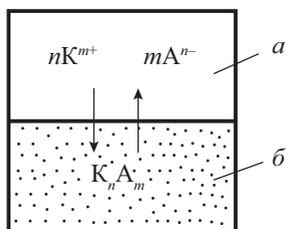


Рис. 7.4. Схема равновесия в системе осадок – раствор:  
а – насыщенный раствор; б – осадок

Произведение растворимости характеризует *растворимость вещества*: чем больше ПР, тем больше растворимость.

Из понятия ПР вытекают условия образования и растворения осадков. Если:

$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m > \text{ПР}$  – осадок образуется,

$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m < \text{ПР}$  – осадок растворяется,

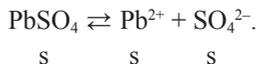
$[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m = \text{ПР}$  – в растворе устанавливается равновесие.

Таким образом, малорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения ПР. Зная величину ПР соли, можно рассчитать ее *растворимость*, под которой понимают молярную концентрацию ионов соли насыщенного раствора.

**Пример.** Зная произведение растворимости сульфата свинца (II) ( $\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ ), определить его растворимость в воде.

*Решение*

Напишем уравнение диссоциации малорастворимого соединения вследствие гетерогенного равновесия в растворе и обозначим растворимость  $\text{PbSO}_4$  через  $s$ , моль/л:



Из 1 моль  $\text{PbSO}_4$  в раствор перейдут  $s$  ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $s$  ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , т. е.  $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s$ . Тогда  $\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$ .

$$s = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-2,4} \text{ моль/л.}$$

Введение в насыщенный раствор малорастворимого электролита одноименного иона уменьшает растворимость, так как смещает

равновесие в сторону образования осадка. Эффект общего иона нельзя использовать для предсказания растворимости, если в растворе или в твердой фазе будут протекать те или иные химические реакции. В этих случаях вместо ожидаемого уменьшения растворимости может произойти ее увеличение.

Примеры решения задач, задания для самостоятельной работы представлены в учебном пособии [5].

## Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите примеры сильных и слабых электролитов с позиции теории Аррениуса.

2. Укажите количественные характеристики растворов слабых электролитов. Почему константа диссоциации теряет смысл в растворах сильных электролитов?

3. Какие из кислот сильнее:  $\text{HNO}_2$  или  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ ;  $\text{HPO}_3$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ? Запишите схемы диссоциации этих кислот.

4. Объясните изменение силы оснований в ряду:



5. Укажите значение pH кислого, щелочного и нейтрального растворов. Как меняется цвет известных индикаторов в кислой и нейтральной среде?

6. Напишите уравнения электролитической диссоциации веществ в водном растворе:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CrOHCl}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ .

7. Объясните сущность процесса гидролиза солей – сульфида натрия, хлорида цинка, ацетата марганца (+2). Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций. Предложите способы для усиления гидролиза этих солей.

8. Определите pH раствора, если концентрация  $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$  моль/л.

9. Какие реакции могут протекать при сливании растворов двух солей: а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ ? Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде.

10. Сравните растворимость гидроксидов железа (II) и (III) в воде. Ответ аргументируйте соответствующими расчетами.

## 8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

**Базовые понятия:** окислитель; восстановитель; окислительно-восстановительные реакции; степень окисления; окислительно-восстановительный потенциал (ОВП); водородный электрод; ряд стандартных электродных потенциалов (электрохимический ряд напряжений).

**Базовые операции:** умение рассчитывать степень окисления элемента по формуле вещества, определять окислитель и восстановитель в уравнении реакции, записывать процессы окисления и восстановления, рассчитывать ЭДС, окислительно-восстановительный потенциал по формуле Нернста.

**Базовые методы:** метод электронного баланса; ионно-электронный метод.

### 8.1. Основные понятия

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) играют существенную роль в жизни на Земле. Они протекают при дыхании, обмене веществ в живых организмах, фотосинтезе в зеленых частях растений, участвуют в нервной деятельности человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и электролиза. С помощью окислительно-восстановительных реакций получают металлы, органические и неорганические соединения, проводят очистку различных веществ, природных и сточных вод и т. п.

*Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов и сопровождающиеся переходом электронов от восстановителя к окислителю.*

Степень окисления (с.о.) – это условный заряд элемента в соединении, рассчитанный из условия, что соединение ионного типа.

**Правила нахождения степени окисления.** Прежде всего исходим из условия, что все молекулы нейтральны.

Ряд элементов имеют постоянную степень окисления:

- 1) элементы IA группы – щелочные металлы  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Rb}^{+1}$ ,  $\text{Cs}^{+1}$ ;
- 2) элементы IIA группы –  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  и щелочноземельные металлы  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ .

Практические постоянные степени окисления:

- 1) водород  $\mathbf{H}^{+1}$ , исключение – гидриды активных металлов ( $\mathbf{Na}^+\mathbf{H}^-$ );
- 2) кислород  $\mathbf{O}^{-2}$ , исключение – пероксиды  $\mathbf{H}^{+2}\mathbf{O}^{-1}_2$ , надпероксиды  $\mathbf{K}^+\mathbf{O}^{-1/2}_2$ , озониды  $\mathbf{KO}^{-1/3}_3$ , фторид кислорода  $\mathbf{O}^{+2}\mathbf{F}^{-1}_2$ ;
- 3) в бескислородных анионах галогены  $\mathbf{F}^{-1}$ ;  $\mathbf{Cl}^{-1}$ ;  $\mathbf{Br}^{-1}$ ;  $\mathbf{I}^{-1}$ ;  $\mathbf{S}^{-2}$ .

Например:

$\mathbf{K}^{+1}_2\mathbf{Cr}^x\mathbf{O}^{-2}_7$ , где  $x$  – степень окисления хрома в дихромате калия.

Расчет с.о.:  $2(+1) + 2x + 7(-2) = 0$ ,  $x = +6$ .

Степень окисления атома элемента определяет окислительно-восстановительные свойства соединений (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Классификация функций химических соединений в ОВР по степени окисления элементов

Степень окисления	Примеры	Функция в ОВР
Низшая	Металлы $\mathbf{Al}^0$ , $\mathbf{Zn}^0$ , $\mathbf{Ca}^0$ и др. Соединения неметаллов $\mathbf{Na}_2\mathbf{S}^{-2}$ , $\mathbf{N}^{-3}\mathbf{H}_3$ и др.	Только восстановители
Промежуточная	Неметаллы $\mathbf{C}$ , $\mathbf{H}_2$ , $\mathbf{Cl}_2$ , $\mathbf{O}_2$ , $\mathbf{S}$ и др. Соединения неметаллов $\mathbf{CO}$ , $\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$ , $\mathbf{KNO}_2$ , $\mathbf{Na}_2\mathbf{SO}_3$ и др. Соединения металлов $\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_3$ , $\mathbf{FeSO}_4$ , $\mathbf{MnO}_2$ , $\mathbf{MnSO}_4$ и др.	Окислительно-восстановительная двойственность
Высшая	Неметаллы $\mathbf{F}^0$ . Соединения неметаллов $\mathbf{KNO}_3$ , $\mathbf{KClO}_4$ , $\mathbf{K}_2\mathbf{SO}_4$ , $\mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4$ , $\mathbf{HNO}_3$ и др. Соединения металлов $\mathbf{KMnO}_4$ , $\mathbf{K}_2\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_7$ , $\mathbf{PbO}_2$ , $\mathbf{OsO}_4$ , $\mathbf{K}_2\mathbf{FeO}_4$	Только окислители

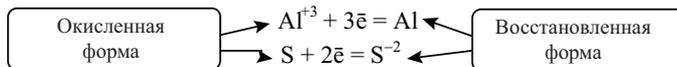
В то же время в технологических процессах степень окисления не является единственным критерием выбора окислителя и восстановителя.

Так, типичными окислителями являются неметаллы ( $\mathbf{Cl}_2$ ,  $\mathbf{O}_2$ ), соли ( $\mathbf{KMnO}_4$ ,  $\mathbf{K}_2\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_7$ ,  $\mathbf{NaClO}$ ,  $\mathbf{KClO}_3$ ), оксиды ( $\mathbf{PbO}_2$ ,  $\mathbf{MnO}_2$ ), кислоты ( $\mathbf{HNO}_3$ ,  $\mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4$ ), пероксид водорода ( $\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2$ ).

К типичным восстановителям относятся металлы, неметаллы ( $\mathbf{Si}$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{H}_2$ ), оксиды ( $\mathbf{CO}$ ), соли ( $\mathbf{KNO}_2$ ,  $\mathbf{Na}_2\mathbf{SO}_3$ ).

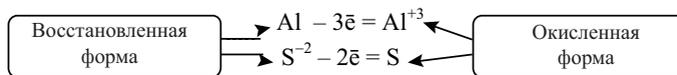
Процессы окисления и восстановления взаимосвязаны. Окислитель восстанавливается и переходит в сопряжённую *восстановленную* форму:

Условная форма записи процесса восстановления  
(присоединение электронов):



Восстановитель окисляется и переходит в сопряжённую *окисленную* форму:

Условная форма записи процесса окисления  
(отдача электронов):



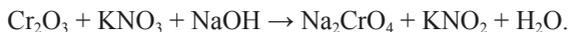
## 8.2. Методы составления окислительно-восстановительных реакций

Принцип уравнивания окислительно-восстановительных реакций основан на том, что *суммарное число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно суммарному числу электронов, присоединяемых окислителем.*

Существует два метода: электронного баланса и ионно-электронный (метод полуреакций). Первый из них является более универсальным, а второй используется для реакций в растворах.

*Метод электронного баланса* основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакций. Рекомендуемый алгоритм:

1. Запишем схему окислительно-восстановительной реакции:

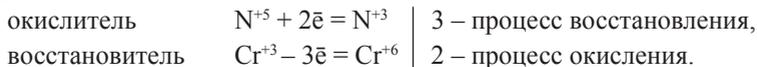


2. Рассчитаем с.о., входящих в состав реагирующих веществ и продуктов реакции:

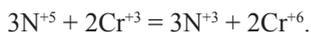


3. Определим окислитель:  $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2$  (с.о. понижается) и восстановитель  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4$  (с.о. повышается).

4. Составим уравнение электронного баланса – схему перехода электронов для процессов окисления и восстановления:



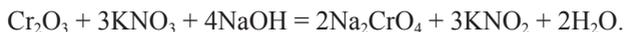
5. Запишем суммарное уравнение с учетом полученных коэффициентов:



6. Перенесём коэффициенты из суммарного уравнения в схему ОВР:



7. Уравняем число атомов, не изменяющих с.о.:



8. Проверим материальный баланс в левой и правой частях уравнения.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, применяют *ионно-электронный метод* (метод полуреакций). Необходимо помнить, что *сильные* электролиты диссоциируют на ионы полностью, *слабые* электролиты, нерастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

В данном методе среда участвует в окислительно-восстановительном процессе и определяет состав продуктов.

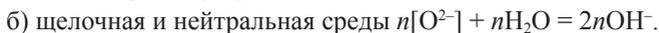
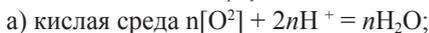
Кислую среду чаще всего создают добавлением разбавленных кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , щелочную – растворов щелочей  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , нейтральную –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Окисленная и восстановленная формы (Ох/Вос) часто отличаются по содержанию кислорода. Поэтому количество кислорода  $[\text{O}^{2-}]$  при составлении полуреакций выравнивают, включая в них пары:



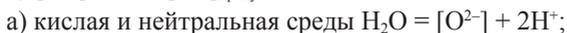
Необходимо помнить, что если в результате реакции частица теряет кислород в форме  $[\text{O}^{2-}]$ , то его акцептором в кислой среде являются ионы водорода, а в нейтральной и щелочной средах – вода.

$$1) [\text{O}^{2-}]_{\text{исх. в-в}} > [\text{O}^{2-}]_{\text{продуктов}}$$



И, наоборот, в щелочной среде донором  $[\text{O}^{2-}]$  являются группы  $\text{OH}^-$ , а в кислой и нейтральной –  $\text{H}_2\text{O}$ . Участие среды в данных процессах неизбежно, так как частицы  $[\text{O}^{2-}]$  вследствие высокой реакционной способности появиться в свободном виде не могут и должны быть связаны в устойчивую форму.

$$2) [\text{O}^{2-}]_{\text{исх. в-в}} < [\text{O}^{2-}]_{\text{продуктов}}$$



Пример составления полуреакций для перекиси водорода:

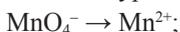
Среда	Окислитель	Восстановитель
Кислотная	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} = 2\text{H}^+ + \text{O}_2$
Щелочная	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} = 2\text{OH}^-$	

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, например



рекомендуется следующий алгоритм:

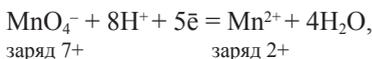
1. Найти частицы (ионы, молекулы), атомы которых меняют с.о., и составить полуреакции с их участием.

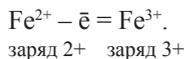


2. Уравнять полуреакции, добиваясь:

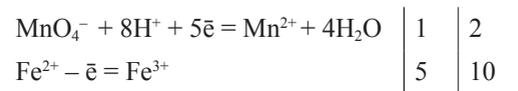
- материального баланса. Для достижения материального баланса в водных растворах можно использовать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , кроме того, в кислой среде – катионы  $\text{H}^+$ , в щелочной – анионы  $\text{OH}^-$ , в нейтральной – или  $\text{H}^+$ , или  $\text{OH}^-$ ;

- баланса по зарядам (равенства суммарных зарядов всех ионов и электронов в левой и правой частях уравнения). Для этого к левой части полуреакции добавляют или вычитают из неё необходимое количество электронов.

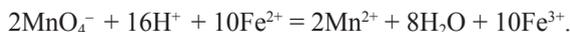




3. Умножить полуреакции на коэффициенты, добиваясь выполнения условия: число отданных электронов (в полуреакции окисления) равно числу принятых электронов (в полуреакции восстановления).



4. Сложить обе полуреакции, в результате чего получится запись уравнения в ионной форме.



5. Перенести полученные коэффициенты в молекулярную форму ОВР.



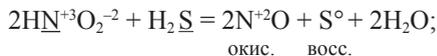
6. Проверить баланс атомов кислорода.

Удобство метода полуреакций заключается в том, что нет необходимости использовать степени окисления (формальные понятия), отчетливо видна роль среды и учитывается реальное состояние частиц в растворе.

### 8.3. Типы окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три типа:

- *межмолекулярные*, в которых атом-окислитель и атом-восстановитель находятся в разных молекулах:



- *внутримолекулярного окисления-восстановления*, в которых восстановитель и окислитель входят в состав одной и той же молекулы, например опыт «вулкан» (рис. 8.1):

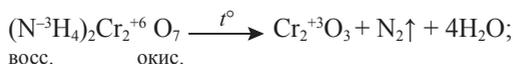
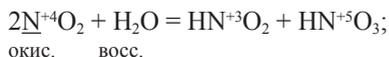


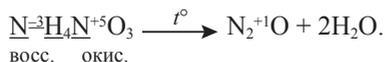


Рис. 8.1. Опыт «вулкан»

• *диспропорционирования*, в которых элемент в промежуточной степени окисления одновременно является восстановителем и окислителем:



• *реакции коммутации*, в результате которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, например



**Пример 1.** Процесс электроплавки медно-никелевой руды сопровождается протеканием ряда сложных химических превращений. Установить соответствие между уравнением реакции и её типом.

*Решение*

Схема реакции	Тип реакции
А. $2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 1/2 \text{S}_2$	1. Внутримолекулярная
Б. $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + \text{CO}_2$	2. Межмолекулярная
В. $3\text{NiO} + 3\text{FeS} = 3\text{FeO} + \text{Ni}_3\text{S}_2 + 1/2 \text{S}_2$	3. Термическая диссоциация
	4. Реакция диспропорционирования

Ответ: А – 1, Б – 3, В – 2.

## 8.4. Влияние факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

В окислительно-восстановительных процессах изменение условий протекания реакций (среда, температура, добавление катализатора) влияет не только на скорость реакции и ее направление, но и на состав продуктов.

Например:

1. Повышение *температуры* способствует более глубокому протеканию процесса окисления:

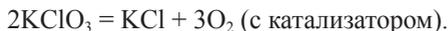
при 10–20 °С



при 80–90 °С

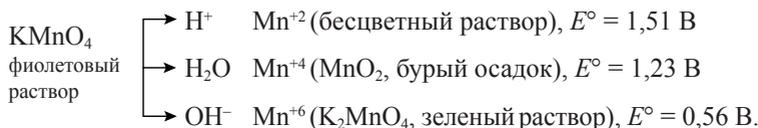


2. Присутствие *катализатора*:

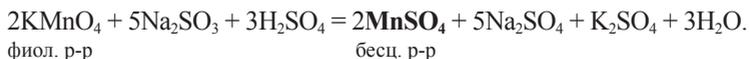


3. Влияние *среды* проявляется в том, что ионы переходят в наиболее устойчивое для данной среды состояние.

Например, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в зависимости от среды восстанавливается до разной степени окисления марганца, что качественно проявляется изменением цвета продуктов и может быть изображено схемой<sup>1</sup> (рис. 8.2):



*В кислой среде:*

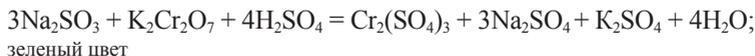


<sup>1</sup> Окисление перманганатом калия в различных средах [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.youtube.com/watch?v=Vpjip9GjIcM>.



Хроматы, дихроматы восстанавливаются до ионов хрома (III), форма ионов которого определяется его амфотерностью.

В *кислой* среде соединения хрома (VI) восстанавливаются до соединений – солей хрома (+3) зеленого цвета:



в *нейтральных* – оксиды, гидроксиды, в *щелочных* растворах – комплексные соли или соли – хромиты, в которых металл входит в кислотный остаток (метахромит  $\text{CrO}_2^-$ , ортохромит  $\text{CrO}_3^{3-}$ ).

Аналогично ведут себя в окислительно-восстановительных процессах все амфотерные металлы.

Например, цинк в концентрированном растворе *щелочи* образует *гидроксокомплексы*



или в расплаве щелочи-цинкаты калия



**Пример 2.** Установить соответствие схемы реакции и среды, в которой она протекает.

*Решение*

Схема ОВР	Среда раствора
А. $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \dots \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$	1. Нейтральная, $\text{H}_2\text{O}$
Б. $\text{FeSO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2. Кислотная, $\text{H}_2\text{SO}_4$
В. $\text{Sn} + \text{O}_2 + \dots \rightarrow \text{K}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3. Щелочная, $\text{KOH}$

Ответ: А – 1, Б – 2, В – 3.

## 8.5. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций

Для количественной характеристики окислительно-восстановительных процессов используют окислительно-восстановительные потенциалы (прил. 5).

*Окислительно-восстановительный потенциал* (ОВП) – потенциал, возникающий на границе раздела инертный электрод (например, платина Pt) – раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы веществ. Эта величина измеряется относительно *водородного* электрода в стандартных условиях.

Поскольку величина ОВП зависит от природы материала электрода, состава раствора, температуры и других факторов, то для определения его значений выбирают стандартные условия: давление 1 атм., температуру 298 К и концентрацию ионов 1 моль/л.

На практике стандартные условия используются редко. ОВП для случаев, не отвечающих стандартным условиям, называются равновесным потенциалом и рассчитываются по уравнению Нернста:

$$E_p = E^\circ \pm RT/nF \ln [\text{Ox}]/[\text{Red}],$$

где  $E^\circ$  – стандартный потенциал;  $F = 96\,487$  Кл – постоянная Фарадея;  $R = 8,31$  Дж/моль·К – молярная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $n$  – число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления.

Упрощенная формула имеет вид

$$E_p = E^\circ + 0,059/n \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}].$$

Величина  $0,059 = 2,3RT/F$  получена из значений  $R$ ,  $F$  при 298 К и переводе  $\ln \rightarrow \lg$ .

Рассмотрим расчет равновесного потенциала на примере полуреакции.



Влияние температуры (из-за узкого интервала возможного варьирования ее значений) небольшое, а влияние pH среды может быть значительным, так как pH-определяющие ионы входят в полуреакцию.

$$E(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

$E^\circ_{(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{2+})} = 1,5$  В, а при pH = 7, т. е. при  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л значение потенциала резко снижается:

$$E^{\circ}_{(\text{MnO}_4^-)/(\text{Mn}^{2+})} = 1,5 + 0,059/5 \cdot \lg[1(10^{-7})^8/1] = 0,84 \text{ В.}$$

Возможность протекания ОВР определяется величиной ЭДС ( $\Delta E^{\circ}$ ).

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$$

где  $E_{\text{окисл}}$  и  $E_{\text{восст}}$  – ОВП окислителя и восстановителя соответственно.

Разность потенциалов определяет энергию Гиббса  $\Delta_r G^{\circ}$  согласно уравнению:

$$\Delta_r G^{\circ} = -nF\Delta E,$$

где  $n$  – число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю;  $F$  – число Фарадея;  $\Delta E$  – ЭДС реакции.

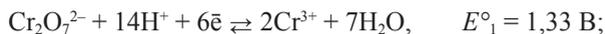
Причем, если  $\Delta E > 0$ , то в соответствии с формулой  $\Delta_r G^{\circ} < 0$  реакция протекает в прямом направлении; ЭДС = 0,  $\Delta_r G^{\circ} = 0$ , реакция находится в состоянии равновесия; если ЭДС < 0,  $\Delta_r G^{\circ} > 0$ , протекание реакции в прямом направлении невозможно.

**Пример 4.** Оценить возможность взаимодействия фторид-ионов с дихромат-ионами в кислой среде:



*Решение*

Для количественной оценки самопроизвольного протекания реакции необходимо рассчитать ЭДС. Для этого выпишем значения стандартных значений окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций:



Учитывая, что фторид-ион должен быть восстановителем ( $E^{\circ}_2 = E^{\circ}_{\text{восст}}$ ), рассчитаем ЭДС  $= E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = 1,33 - 2,87 < 0$ . Так как значение ЭДС отрицательно, то взаимодействие фторид-ионов с дихромат-ионами невозможно.

Для обратимой окислительно-восстановительной реакции связь константы равновесия с её ЭДС выражается следующим уравнением:

$$\lg K = n \cdot \text{ЭДС} / 0,059.$$

Например, для реакции



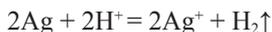
$$\text{ЭДС} = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G^\circ = -10 \cdot 0,74 \cdot 96500 = -714 \text{ Дж/моль} = -714,1 \text{ кДж/моль.}$$

$$\lg K = 10 \cdot 0,74 / 0,059 = 125,4.$$

*Ответ:* реакция протекает преимущественно в прямом направлении.

Используя зависимость ОВП реагентов от условий проведения реакции (в соответствии с формулой Нернста), можно изменять не только глубину протекания, но и направление процесса, что часто используется на практике. При стандартных условиях серебро не может вытеснить молекулярный водород из водной среды (1М по ионам  $\text{H}^+$ ), так как  $E^\circ_{(\text{Ag}^+)/(\text{Ag})} = 0,80 \text{ В}$  и ЭДС реакции



$$E^\circ_{(2\text{H}^+)/(\text{H}_2)} - E^\circ_{(\text{Ag}^+)/(\text{Ag})} = 0 - 0,80 = -0,80 \text{ В} \ll 0, \text{ а } G \gg 0.$$

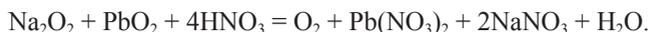
Если же в растворе создать концентрацию ионов  $\text{I}^-$ , равную 1 моль/л, то вследствие малого значения  $\text{PP}_{\text{AgI}}(10^{-16})$  концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе снижается до  $10^{-16}$ , и это вызовет резкое уменьшение потенциала серебра:

$$E^\circ_{(\text{Ag}^+)/(\text{Ag})} = E^\circ_{(\text{Ag}^+)/(\text{Ag})} + 0,059 \cdot \lg a_{(\text{Ag}^+)} = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-16} = -0,14 \text{ В.}$$

Следовательно,  $\Delta E = 0 - (-0,14) = 0,14 > 0$ , т. е.  $\Delta G < 0$ , и данная реакция становится разрешённой с точки зрения термодинамики.

## Контрольные вопросы и упражнения

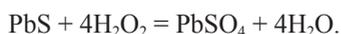
1. Наличие какого признака характерно для ОВР? Приведите примеры сильных окислителей и восстановителей.
2. Объясните роль в окислительно-восстановительных реакциях веществ  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ? Приведите уравнения соответствующих реакций.
3. Определите роль пероксида водорода в реакциях:



4. Как определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции



5. Определите тип окислительно-восстановительной реакции



6. Объясните изменения окислительной способности сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$  в кислотной среде при изменении pH от 7 до 0.

7. Составьте уравнения реакций, протекание которых возможно в системах, содержащих две окислительно-восстановительные пары  $E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,53 \text{ В}$  и  $E^\circ_{\text{PbO}_2, \text{H}^+/\text{Pb}^{2+}} = 1,45 \text{ В}$  в кислотной среде.

## 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

**Базовые понятия:** гальванический элемент (ГЭ); коррозия металлов; протектор; катодная защита; электролиз; законы Фарадея.

**Базовые операции:** рассчитывать ЭДС, ОВП в нестандартных условиях, по законам Фарадея; составлять уравнения электродных процессов.

**Базовые методы:** электронного баланса, ионно-электронный.

### 9.1. Основные понятия электрохимических процессов

Химические процессы, которые протекают на электродах (точнее, на границе раздела двух фаз: твердое тело – раствор) и сопровождаются изменением состава фаз, поглощением или выделением электрической энергии, называют электрохимическими. Известны три типа электрохимических систем: гальванический элемент, электрохимическая коррозия, электролиз.

При погружении металлической пластинки в раствор собственной соли образуется двойной электрический слой (ДЭС). При этом часть атомов металла переходит в раствор в виде катионов под действием молекул растворителя (рис. 9.1):



Поверхность активного металла за счет накопления электронов заряжается отрицательно, этот заряд нейтрализуется катионами металла в поверхностном слое растворителя, т. е. образуется ДЭС. В результате образования ДЭС на границе металл – раствор возникает скачок потенциала, который, являясь отрицательным по отношению к раствору, препятствует дальнейшему процессу растворения металла. Поэтому растворение идет лишь до определенной (для каждого металла своей) величины потенциала, при которой в системе наступает равновесие.

Этот равновесный скачок потенциала и называется *электродным потенциалом* данной системы или отрицательным возникающим потенциалом (ОВП).

*Чем активнее металл и меньше концентрация катионов металла в растворе, тем более ОВП.*

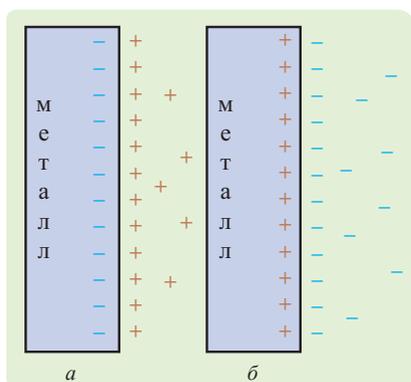


Рис. 9.1. Два случая формирования потенциала:  
*a* – активный металл, отрицательный потенциал;  
*б* – малоактивный металл, положительный потенциал

В случае *малоактивных* металлов при определенной концентрации соли на границе металл – раствор идет процесс, обратный растворению, т. е. идет осаждение катионов металла на поверхности электрода. В результате возникает потенциал, положительный по отношению к раствору, препятствующий осаждению катионов. Величина равновесного ОВП зависит как от природы металла, так и от концентрации (активности) катионов металла в растворе, температуры.

Абсолютные значения ОВП измерить нельзя, так как введение измерительных зондов неизбежно приводит к появлению новой контактной разности потенциалов. Поэтому пользуются относительными значениями ОВП, измеренными по отношению к водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю (рис. 9.2).

**Стандартный ОВП.** Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденной платиной). Электрод погружен в раствор кислоты с кон-

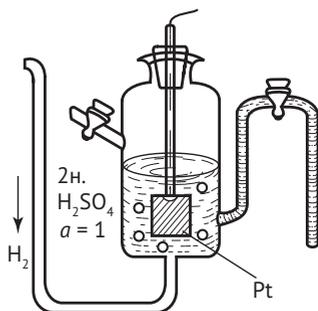


Рис. 9.2. Водородный электрод (схема)

центрацией ионов водорода 1 моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм. при температуре 25 °С, водород адсорбируется развитой поверхностью платины. При насыщении платины водородом на поверхности металл – раствор устанавливается равновесие:  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ , которое характеризуется определенным скачком потенциала, величина которого условно принимается за ноль (при всех значениях температур). Условно водородный электрод обозначают схемой  $2\text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{Pt})$ , где вертикальная черта обозначает поверхность раздела фаз.

Потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, и являются *стандартными* ОВП ( $E^0$ ). Их значения приведены в справочных таблицах. Влияние рН на потенциал водородного электрода, согласно уравнению Нернста, записывается:

$$E = -0,059\text{pH}.$$

Чем больше значение ОВП, тем более сильным окислителем является окисленная форма и тем более слабым восстановителем является его восстановленная форма, и наоборот.

В зависимости от значения стандартного электродного потенциала металлы располагаются в электрохимический ряд напряжений, совпадающий с рядом их активностей.



Данная зависимость установлена Н. Н. Бекетовым эмпирически, путем вытеснения металлов из их соединений другими металлами. Чем меньше величина стандартного электродного потенциала металла, тем он химически активнее.

Следует помнить, что ряд напряжений отражает термодинамическую активность металлов лишь в водных растворах при стандартных условиях. Необходимо учитывать, что реальное осуществление редокс-процессов нередко определяется часто кинетическим.

## 9.2. Гальванический элемент

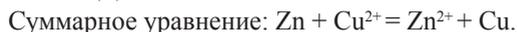
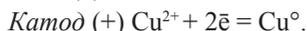
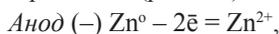
Гальванический элемент (ГЭ) – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую. Простейший медно-цинковый гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы собственных солей с концентрацией 1 моль/л. Условная запись электрохимической схемы ГЭ:



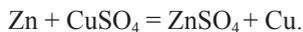
Электрод с меньшим значением электродного потенциала ( $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ ) называется анодом, заряжен отрицательно, и на нем протекает процесс окисления.

Электрод с большим значением электродного потенциала ( $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$ ) называется катодом, заряжен положительно, и на нем протекает процесс восстановления.

Электроды, соединенные металлическим проводником, составляют внешнюю цепь, по которой электроны двигаются от анода к катоду. По внутренней цепи, образованной солевым мостиком, замыкающим цепь, движутся анионы в противоположном направлении (рис. 9.3).



Уравнение ОВР, протекающей в ГЭ:



ЭДС гальванического элемента рассчитывается по формуле

$$\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}.$$

$$\Delta E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

Теоретическое и экспериментальные значения, как правило, не совпадают за счет процесса поляризации.

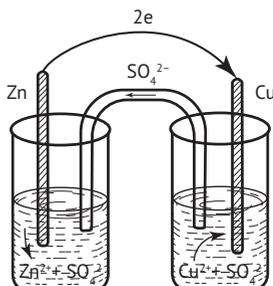
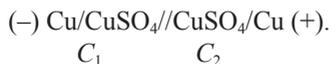


Рис. 9.3. Гальванический медно-цинковый элемент

Концентрационный элемент – ГЭ, работающий только за счет разности концентраций (активностей) растворов одинакового качественного состава. Например:



Согласно уравнению Нернста электрод с большей концентрацией раствора  $C_2$  имеет более положительный потенциал и, следовательно, является катодом.

Значение ЭДС такого элемента рассчитывается по формуле

$$\text{ЭДС} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,029 \cdot \lg C_2 - E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,029 \cdot \lg C_1 = 0,029 \cdot \lg C_2/C_1.$$

### 9.3. Коррозия металлов

Коррозия – самопроизвольный процесс и, соответственно, протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения металлов выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

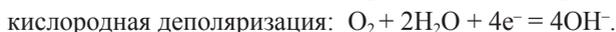
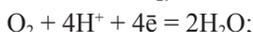
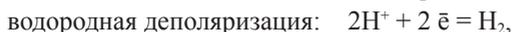
Коррозия приводит к большим экономическим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т. п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 15 % от ежегодного их выпуска. Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

*Химическая коррозия* – разрушение металлов путем их окисления в сухих газах, в растворах неэлектролитов. Например, образование окарины на железе при высокой температуре. В этом случае образующиеся на металле оксидные плёнки часто препятствуют дальнейшему окислению, предотвращая проникновение к поверхности металла как газов, так и жидкостей.

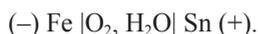
*Электрохимической коррозией* называют разрушение металлов под действием окружающей среды за счет возникновения микрогальванических элементов. В этом случае наряду с химическим процессом –

отдачей электронов протекает и электрический процесс – перенос электронов через зону проводимости металла от анода к катоду. Различают атмосферную, почвенную коррозию, под действием «блуждающего» тока и др. Электрохимическую коррозию вызывает разность потенциалов, возникающая в результате содержания примесей в металле, неоднородность его поверхности, механические напряжения, различная диффузионная доступность участков поверхности и др.

При электрохимической коррозии *анод окисляется (растворяется)*, на *катоде восстанавливаются ионы среды*:



Приведем пример *атмосферной коррозии* луженого железа (рис. 9.4). Схема микрогальванического элемента:



Fe как более активный металл окисляется (анод) и переходит в раствор в виде ионов ( $\text{Fe}^{2+}$ ). На катоде протекает кислородная деполяризация, процесс восстановления кислорода с участием среды:

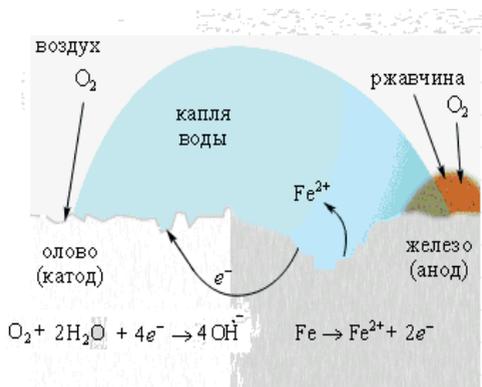
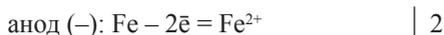
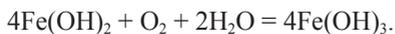


Рис. 9.4. Схема атмосферной коррозии стали

Суммарное уравнение процесса:



Далее протекают процессы химической коррозии:



Гидроксид железа (III) может изменить состав до  $\text{FeOОН}$ .

Таким образом, механизм электрохимической коррозии, определяемый разностью пассивных (катодных) и активных (анодных) участков, сводится к работе гальванического элемента, т. е. к направленному потоку электронов от анодных к катодным участкам.

**Способы защиты от коррозии.** Все методы защиты от коррозии можно условно разделить на две большие группы: *электрохимические* (метод протекторов, катодная защита, катодное и анодное покрытия) и *неэлектрохимические* (защитные покрытия, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование изделий).

*Легирование металлов* – это эффективный, хотя и дорогой метод повышения коррозионной стойкости металлов, при котором в состав сплава вводят компоненты, вызывающие пассивацию металла. В качестве таких компонентов применяют хром, никель, титан, вольфрам и др.

*Защитные покрытия* – это слои, искусственно создаваемые на поверхности металлических изделий и сооружений. Выбор вида покрытия зависит от условий, в которых используется металл.

Материалами для *металлических* защитных покрытий могут быть как чистые металлы, так и их сплавы (бронза, латунь и т. д.). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии их можно разделить на *катодные* (металл, имеющий более высокий электродный потенциал, чем защищаемый, например на стали это  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ag}$ ) и *анодные* (металл с меньшим потенциалом, например цинк на стали). Катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. В случае анодного покрытия растворяется более активный металл – анод, а защищаемый металл заряжается отрицательно и не корродирует. Но потенциалы металлов зависят от состава растворов, поэтому при изменении состава раствора может меняться и характер покрытия.

*Неметаллические защитные* покрытия могут быть как неорганическими, так и органическими. Защитное действие таких покрытий сводится в основном к изоляции металла от окружающей среды.

*Изменение свойств коррозионной среды* связано со снижением концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении, например с деаэрацией (удалением кислорода), применением *ингибиторов*. Ингибиторами коррозии называют химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде замедляет коррозию металлов за счет адсорбции их на поверхности металла, например  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , диэтиламин  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , уротропин  $\text{N}_4(\text{CH}_2)_4$  и др.

*Рациональное конструирование изделий* заключается в уменьшении числа опасных с точки зрения коррозии участков – сварных швов, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов, а также в специальной защите этих участков от коррозии.

*Электрохимический метод защиты* основан на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции (корпус судна, подземный трубопровод), находящейся в среде электролита (морской, почвенной воде), металла с более отрицательным значением электродного потенциала – *протектора* (рис. 9.5). В качестве протектора выступает цинковый блок. Сущность *катодной защиты* заключается

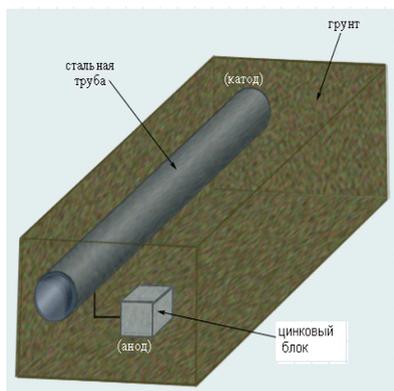
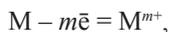
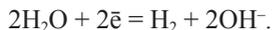


Рис. 9.5. Протекторная защита

в том, что защищаемое изделие подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому оно становится катодом, а анодом служит вспомогательный, обычно стальной электрод. Вспомогательный электрод растворяется:



а на защищаемом сооружении выделяется водород:



Таким образом, изучение механизма коррозии позволяет разрабатывать разнообразные методы защиты от нее, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

#### 9.4. Электролиз как электрохимический процесс

Прохождение постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита сопровождается направленным движением его ионов. Катионы перемещаются к катоду и *восстанавливаются*, а анионы – к аноду и *окисляются*. При электролизе энергия электрического тока превращается в химическую, иначе говоря, осуществляется процесс, обратный происходящему в гальваническом элементе. Поэтому при электролизе анод заряжен положительно (A+), а катод – отрицательно (K-).

*Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.*

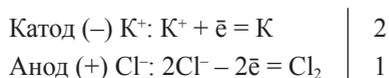
Характер протекания электродных процессов при электролизе зависит от целого ряда факторов: состава электролитов, концентрации, материала электрода, режима электролиза (температура, сила тока). В зависимости от материала аноды подразделяют:

- 1) на *активные* – материал анода легко окисляется (например, Fe, Zn, Cu);
- 2) *инертные (пассивные)* – материал анода не окисляется (например, графит, платина, уголь); на инертном аноде окисляются анионы электролита.

Различают два типа электролиза — электролиз раствора электролита и электролиз расплава электролита.

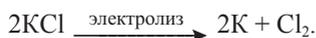
В качестве примера рассмотрим *электролиз расплава* хлорида калия. Если в расплав соли  $KCl$  погрузить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут направленно двигаться к электродам: катионы  $K^+$  — к катоду, анионы  $Cl^-$  — к аноду (рис. 9.6). На катоде протекает процесс восстановления ионов  $K^+$ , а на аноде — процесс окисления хлорид-ионов  $Cl^-$ . Схематически весь процесс можно представить следующим образом:

диссоциация:  $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$ .



Общее уравнение электролиза:  $2K^+ + 2Cl^- = 2K + Cl_2$ .

Суммарное уравнение процесса:



*Электролиз водных растворов электролитов* усложняется участием в электродных процессах молекул воды, способных восстанавливаться на катоде:



и окисляться на аноде:

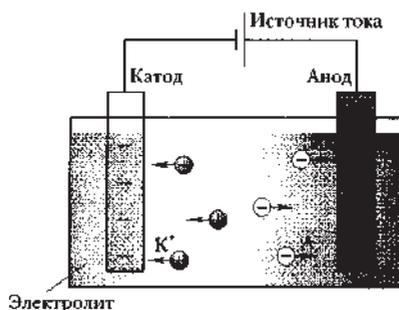
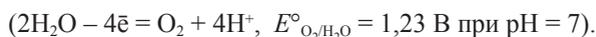


Рис. 9.6. Схема электролитической ячейки

Кроме того, на электродах возможна и разрядка продуктов диссоциации воды – ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , относительная концентрация которых определяется средой.

Критериями, определяющими преимущества того или иного электрохимического процесса, служат величины окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих равновесных систем. В общем случае:

- на катоде легче будут восстанавливаться катионы с наибольшим значением электродного потенциала;
- на аноде легче будут окисляться анионы или атомы с наименьшим значением электродного потенциала.

Катодные процессы при электролизе водных растворов:

Металл	Катодные процессы
Li, Rb, K, Ba, Ca, Na, Mg	$E^\circ \ll -0,41 \text{ В.}$ Восстанавливаются молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ или $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$
Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co	$E^\circ \approx -0,41 \text{ В.}$ Совместное восстановление: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ,$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au	$E^\circ \gg -0,41 \text{ В.}$ Восстанавливается металл: $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^\circ$

Если электролит содержит катионы различных металлов, то при электролизе восстановление их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси, содержащей катионы  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , сначала будут восстанавливаться катионы серебра ( $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ В}$ ), затем катионы олова ( $E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$ ) и, наконец, катионы хрома ( $E^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,744 \text{ В}$ ).

**Анодные процессы.** Продукт окисления зависит как от материала анода, так и от природы окисляющихся ионов: чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала аниона, тем легче он окисляется на аноде. На *инертном аноде* выделяют два варианта.

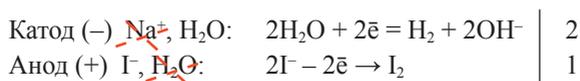
Анодные процессы при электролизе водных растворов с инертным анодом:

Среда	Анодные процессы
Нейтральная и кислая	<p>Не окисляются <math>F^-</math> и кислородсодержащие анионы неорганических кислот <math>SO_4^{2-}</math>, <math>NO_3^-</math>, <math>CO_3^{2-}</math>, <math>PO_4^{3-}</math> и др.</p> <p>Окисляются молекулы воды:  <math>2H_2O - 4\bar{e} = O_2 + 4H^+</math></p> <p>Окисляются анионы бескислородных неорганических кислот <math>S^{2-}</math>, <math>I^-</math>, <math>Br^-</math>, <math>Cl^-</math>  <math>2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2</math></p>
Щелочная	<p>Окисляются гидроксогруппы <math>OH^-</math>:  <math>4OH^- - 4\bar{e} = O_2 + 2H_2O</math></p>

Рассмотрим электролиз раствора йодида натрия на инертных электродах. При электролизе водного раствора  $NaI$  на катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как  $E_{H_2O/H_2}^{\circ} = -0,41 \text{ В} > E_{Na^+/Na}^{\circ} = -2,71 \text{ В}$ . Окисляются на аноде йодид-ионы, так как  $E_{I_2/I^-}^{\circ} = 0,536 \text{ В} < E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1,23 \text{ В}$ .

Схематично это можно записать следующим образом:

Диссоциация:  $NaI \rightarrow Na^+ + I^-$ .



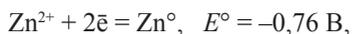
Ионное уравнение электролиза:  $2H_2O + 2I^- \rightarrow H_2 + 2OH^- + I_2$ .

Суммарное молекулярное уравнение процесса:

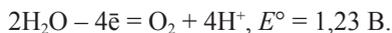


Электролиз раствора сульфата цинка с инертным анодом можно описать следующими уравнениями:

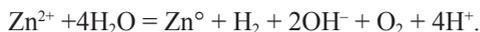
на катоде



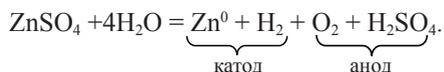
на аноде



Ионное уравнение электролиза:



Если катодное и анодное пространства не разделены перегородкой, то ионы  $2\text{OH}^-$  и  $2\text{H}^+$  образуют  $2\text{H}_2\text{O}$ , и тогда суммарное уравнение электролиза:



Выделение водорода на катоде – нежелательный процесс. Повышение концентрации сульфата цинка в растворе приводит к росту его электродного потенциала, и процесс его восстановления становится преобладающим.

Получение цинка *электролитическим способом* используется в металлургии цинка на предприятиях ОАО «Электроцинк», ОАО «Челябинский цинковый завод». Электролитом служит очищенный от примесей сернокислый раствор сульфата цинка. Электролиз проводят с нерастворимым свинцовым анодом (рис. 9.7). Примесные металлы с более электроположительным значением потенциала выпадают в шлак (например, Cu), с менее электроотрицательным значением остаются в растворе.

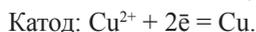
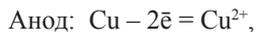


Рис. 9.7. Электролизный цех  
ОАО «Электроцинк», г. Владикавказ

Процесс электролиза с *активным (растворимым) анодом* заключается в растворении металла анода и восстановлении этого же металла

на катоде. Таким способом получают металлы высокой чистоты, а процесс называют *электролитическим рафинированием*.

*Например, электролитическую медь с содержанием 99,95–99,99 % Cu получают анодным растворением черновой меди.*



При электролитическом рафинировании более электроотрицательные, чем медь, примеси (Fe, Ni и др.) остаются в электролите, а более электроположительные (Au, Ag, платиновые металлы и др.) переходят в шлам.

Сконцентрированные в шламе благородные и платиновые металлы отправляют на аффинажные заводы с целью их дальнейшего разделения, в частности на ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гудилова».

Никель высокой чистоты получают *электролизом с никелевыми анодами* в среде электролита, содержащего сульфаты никеля и натрия, хлориды никеля и добавки борной кислоты с целью регулирования кислотности в пределах pH 2–3.

При этом никелевые аноды растворяются и никель осаждается на катоде (рис. 9.8).

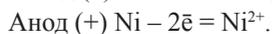


Рис. 9.8. Катодные матрицы для осаждения меди (медный завод)

В процессе электролиза извлекают ценные металлы-спутники (золото, серебро, металлы платиновой группы: селен, теллур, кобальт и др.) при переработке сульфидных руд на ЗФ ГМК «Норильский никель». С целью исключения соосаждения на катоде других элементов (Cu, Co, Zn) принимают специальные меры, в частности, каждый катод помещают в мешок (диафрагму) из синтетической ткани, пропускающей электролит. В процессе электролиза электролит загрязняется примесями, перешедшими вместе с никелем из анода. В связи с этим электролит непрерывно выводят из ванны, очищают от меди (цементацией никелевым порошком), от железа и кобальта (гидролитическим способом) и возвращают на электролиз. Благородные и платиновые металлы выпадают в шлам, из которого дополнительно извлекаются.



Рис. 9.9. Электролитическое рафинирование никеля

**Количественные соотношения при электролизе.** Между количеством веществ, выделившихся при электролизе на электродах, и количеством электричества, прошедшего через электролит, существует зависимость, представленная двумя законами Фарадея.

*Первый закон Фарадея:* масса веществ, выделившихся на электродах при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита.

*Второй закон Фарадея:* при пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой:

$$m = M_{\text{эkv}} \cdot \frac{I \cdot t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества выделяющегося на электроде, г;  $Q = I \cdot t$  – количество кулонов электричества, прошедшее через раствор;  $M_{\text{экв}}$  – молярная масса эквивалентов вещества;  $F$  – число Фарадея – количество электричества, необходимое для выделения на электроде 1 моля эквивалентов вещества (96 500 Кл).

Электролиз расплава применяют для промышленного получения активных металлов (Na, Mg, Al, Li, Ca, Be, Tl), потенциал выделения которых из растворов более отрицателен, чем потенциал выделения водорода. Электролизом растворов получают и очищают ряд металлов, таких как Cu, Zn, Mn, Ni и др. (гидро- и электрометаллургия). Широко применим электролиз при нанесении металлических покрытий на изделия (гальваностегия), в получении металлических копий с рельефных предметов (гальванопластика), а также в получении различных продуктов (хлора, фтора, гидроксида натрия и др.) химической промышленности.

### Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите примеры электрохимических систем.
2. Объясните процессы, протекающие на катоде и аноде при работе медно-алюминиевого гальванического элемента.
3. Какова причина возникновения электрического тока в концентрационных элементах? Приведите пример. Докажите расчетом.
4. Назовите металлы, которые могут быть анодным и катодным покрытием железных изделий? Объясните механизм этой защиты при нарушении покрытия.
5. В чем сущность неэлектрохимической и электрохимической защиты металлов от коррозии?
6. Почему знаки зарядов электродов отличаются для электролиза и гальванических элементов?
7. Объясните основные закономерности электрохимических реакций, протекающих на катоде (аноде) при электролизе. Приведите примеры.
8. Что общего в электродных процессах электрохимической системы: гальванический элемент – электролиз – электрохимическая коррозия?
9. Определите последовательность восстановления катионов в растворе, содержащем смесь ионов с одинаковой концентрацией:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

## 10. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Базовые понятия:** комплексообразователь, лиганды, внутренняя сфера, внешняя сфера, координационное число, координационная емкость, изомерия, константа устойчивости.

**Базовые операции:** умение определять комплексообразователь, лиганды, координационное число, заряд внутренней сферы, давать названия комплексным соединениям (КС), рассчитывать ЭДС с участием КС, определять геометрию молекул, устойчивость КС.

**Базовые методы:** валентных связей, на основе теории кристаллического поля.

### 10.1. Основные понятия координационной теории

Практическая значимость комплексных или координационных соединений в природе, промышленности и особенно в металлургии велика.

В горно-металлургической промышленности комплексные соединения широко применяются при флотационном обогащении руд, получении гальванических покрытий, экстракционном выделении металлов, защите металлов от коррозии, при анализе руд, минералов, промпродуктов, в тонкой технологии редких металлов и т. д. Они играют важнейшую роль в природе, прежде всего в ферментативных и фотохимических процессах, переносе кислорода с помощью гемоглобина крови по организму и во многих других процессах.

Объяснение природы комплексных соединений и их строения дает координационная теория, основные положения которой были разработаны А. Вернером.

*Комплексными* называют соединения, в узлах кристаллических решеток которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе и расплаве. Такое определение, конечно, не исчерпывает существа проблемы и применимо лишь в известных пределах.

В комплексном соединении различают *комплексообразователь* – центральный атом или ион внутренней сферы, вокруг которого координированы молекулы или ионы, называемые *лигандами*. Комплексообразователь и лиганды составляют *внутреннюю сферу*, её принято

при написании заключать в квадратные скобки. Если внутренняя сфера имеет заряд, комплексное соединение имеет *внешнюю сферу* – противоионы, стоящие вне квадратных скобок.

В комплексном соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  следует определять такие структурные единицы:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  – внутреннюю сферу или комплексный катион;

$\text{SO}_4^{2-}$  – внешнюю сферу или противоион;

$\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  – лиганды.

Координационное число  $\text{Co}^{3+}$  – 6;

координационная емкость лигандов  $\text{NH}_3$  и  $\text{Cl}^-$  равна 1.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент Периодической системы. В соответствии со своей химической природой неметаллы обычно дают анионные комплексы, а типичные металлы – катионные комплексы. Для элементов с амфотерными свойствами характерно образование как катионных, так и анионных комплексов, например  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .

У щелочных и щелочно-земельных металлов способность к образованию комплексных соединений с неорганическими лигандами выражена слабо. Имеющиеся немногочисленные комплексные ионы представлены катионными, например  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ .

В качестве центрального атома или иона комплексообразователя могут выступать:

- положительные ионы d-, f-, реже p-металлов, например  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и др.;
- нейтральные атомы металлов, относящиеся к d-элементам: Mn, Fe, Cr, Co, Ni, а также атомы инертных газов (p-элементов).

Лигандами могут быть:

- отрицательные ионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и др.;
- полярные молекулы:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и др.;
- неполярные, но легко поляризуемые молекулы.

Способность элементов к комплексообразованию с позиций электростатических представлений связана с поляризационными явлениями. Чем большей поляризационной способностью обладает ион при одновременно выраженной поляризуемости, тем более прочные связи с лигандами он образует и, следовательно, ярче выражена его способность к комплексообразованию.

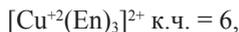
зованию. Наибольшая комплексообразующая способность приходится на элементы середины периодов. Объясняется это тем, что элементы начала периода (обычно катионы) имеют большой радиус и малый заряд иона; это ведет к недостаточной поляризующей способности. Неметаллические элементы конца периода являются анионами. Они имеют большой радиус и легко поляризуются, поляризующая способность у них выражена слабо. Таким образом, вдоль периода способность элементов к комплексообразованию сначала растет (уменьшается радиус, увеличивается заряд иона), достигает максимума у элементов середины периода, затем падает.

Важнейшей характеристикой комплексообразователя является *координационное число* (к.ч.) – это число химических связей, которые комплексообразователь образует с лигандами.

Координационные числа могут принимать значения от 1 до 12, но в 95 % известных комплексных соединениях координационные числа равны 4 или 6, что соответствует наиболее выгодному пространственному расположению лигандов относительно комплексообразователя.

К основным факторам, определяющим значение координационного числа, относятся:

1. Природа комплексообразователя и лигандов:



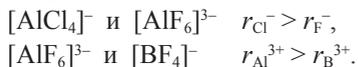
где En – этилендиаммин ( $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ ).

Из приведенных примеров видно, что несмотря на одинаковый заряд центральных ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , их координационные числа разные (6 и 4). Для одного комплексообразователя ( $\text{Cu}^{2+}$ ) в зависимости от природы лиганда ( $\text{NH}_3$  и En) оказываются разные координационные числа (4 и 6).

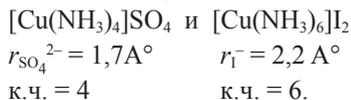
2. Заряд иона комплексообразователя (чем больше заряд иона комплексообразователя, тем выше координационное число):



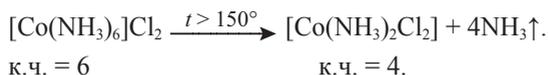
3. Радиус комплексообразователя и лигандов (чем больше радиус комплексообразователя и меньше радиус лиганда, тем, как правило, выше координационное число):



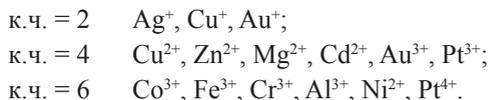
4. Природа внешнесферных ионов (увеличение размера внешнесферного аниона способствует повышению координационного числа центрального атома):



5. Повышение температуры, приводящее к снижению координационного числа:



Координационное число зависит от многих параметров, в том числе от условий образования комплексов – концентрации реагирующих веществ, природы растворителя, температуры, поэтому зачастую является величиной переменной. Оно всегда больше степени окисления центрального атома, нередко в два раза. Ниже приведены некоторые комплексообразователи, проявляющие координационные числа 2, 4, 6.



Координационное число выше 6 у элементов первых пяти периодов системы Д. И. Менделеева встречается крайне редко, но для f-элементов характерны более высокие значения к.ч., 8 или 9.

Большинство лигандов занимает одно место во внутренней координационной сфере и связано с комплексообразователем одной  $\sigma$ -связью. Такие лиганды называются монодентатными. Это молекулы воды, аммиака, однозарядные ионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) и т. д. Некоторые лиганды связаны с центральным атомом посредством двух и более связей, они занимают 2, 3 или большее число координационных мест и называются, соответственно, ди-, три- или в общем полидентатными лигандами. Следует различать понятия координационное число и координационная емкость. Первое характеризует комплексообразователь; второе – количество мест во внутренней сфере центрального атома, занимаемых каждым лигандом. Так, для комплексного соединения  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  координационная емкость лиганда  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  равна 2, а соответственно, координационное число  $\text{Cr}^{3+}$  равно 6.

## 10.2. Классификация комплексных соединений

Большое многообразие комплексных соединений и их свойств не позволяет создать их единую классификацию.

Принято деление комплексных соединений на определенные группы.

*По знаку заряда комплексного иона* различают комплексы:

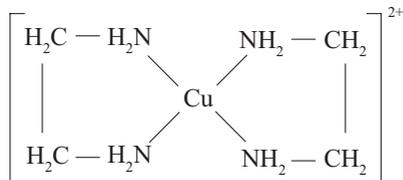
- а) катионные –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  ;
- б) анионные –  $\text{Ca}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]_2$ ;
- в) нейтральные (соединения неионного характера) –  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]^0$ ;
- г) бикомплексы –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_6]$ .

*По природе лигандов* выделяют:

- а) аммиакаты (лиганды –  $\text{NH}_3$ ) –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ;
- б) аквакомплексы (лиганды –  $\text{H}_2\text{O}$ ) –  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;
- в) гидроксокомплексы (лиганды –  $\text{OH}^-$ ) –  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ;
- г) карбонилы (лиганды –  $\text{CO}$ ) –  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ;
- д) ацидокомплексы (лиганды – кислотные остатки неорганических и органических кислот) –  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{ZrI}_4]_2$ ;
- е) смешанные комплексы –  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_6(\text{OH})]\text{NO}_3$ .

*По внутренней структуре* комплексных соединений различают:

- а) комплексы с монодентатными лигандами:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ;
- б) циклические (хелатные) комплексы, содержащие би- или другие полидентатные лиганды:  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,

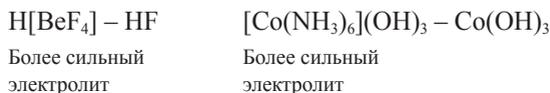


- в) полиядерные комплексы, содержащие два и более центральных атома  $[(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{Mn}(\text{CO})_5]$ .

*По составу внешней сферы*, т. е. по принадлежности к определенному классу соединений:

- а) комплексные кислоты –  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ;
- б) комплексные основания –  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;
- в) комплексные соли –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

Комплексообразование усиливает кислотные или основные свойства, так как увеличение радиуса комплексного иона приводит к уменьшению прочности связи его с внешней сферой, т. е. к увеличению способности к диссоциации.

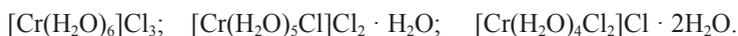


Если внешняя сфера отсутствует, комплексное соединение является неэлектролитом –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

### 10.3. Изомерия комплексных соединений

Явление *изомерии* заключается в существовании нескольких соединений с одинаковым химическим составом, но различающихся по химическим и физическим свойствам: цвету, форме кристаллов, растворимости, термической устойчивости, спектральным характеристикам и т. д. Различают гидратную, ионизационную, координационную, геометрическую, оптическую изомерию и др.

*Гидратная изомерия* проявляется в неодинаковом распределении молекул воды между внутренней и внешней сферами. Например, гексагидрат хлорида хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  способен существовать в форме трех модификаций:

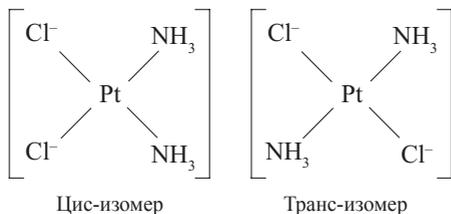


*Ионизационная изомерия* состоит в неодинаковом распределении кислотных остатков между внутренней и внешней сферами комплекса без изменения его состава и молярной массы. Кристаллы ионизационных изомеров имеют различную окраску. Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  имеет красно-фиолетовый цвет, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  – красный. Их водные растворы отличаются по химическим свойствам.

*Координационная изомерия* может возникнуть в том случае, если оба иона соли комплексные и лиганды по-разному распределены между центральными атомами. Примерами могут служить соединения



Геометрическими изомерами называют вещества, имеющие одинаковый состав, но различное расположение лигандов в пространстве относительно комплексообразователя. Например, соединения с координационным числом, равным четырем, имеют цис- и транс-изомеры. Так, для соединения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  характерны два геометрических изомера:



Цис-изомер является известным противораковым препаратом, транс-изомер такой активностью не обладает. При увеличении числа неодинаковых лигандов число геометрических изомеров растёт.

*Оптические изомеры* – вещества, сходные по физическим и химическим свойствам, но вращающие плоскость поляризованного луча один вправо, другой влево. Молекулы оптических изомеров, или антиподов, относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению (их невозможно совместить в пространстве).

## 10.4. Номенклатура комплексных соединений

Рациональную номенклатуру комплексных соединений разработал А. Вернер, которая частично применяется и в настоящее время.

1. Первым называют анион в именительном падеже, затем катион в родительном.

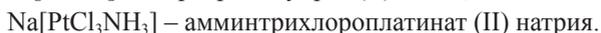
2. При названии комплексного иона сначала перечисляют лиганды, а после них комплексообразователь. Первыми называют отрицательные ионы, прибавляя к латинскому названию окончание «о», например  $\text{Cl}^-$  – *хлоро*,  $\text{I}^-$  – *йодо*,  $\text{H}^-$  – *гидро*,  $\text{CO}_3^{2-}$  – *карбонато*,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  – *оксалато*,  $\text{SO}_4^{2-}$  – *сульфато*,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  – *тиосульфато*,  $\text{CN}^-$  – *циано*,  $\text{NO}_2^-$  – *нитро*,  $\text{NO}_3^-$  – *нитрато*,  $\text{OH}^-$  – *гидроксо* и т. д. Затем называют нейтральные молекулы – сначала молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ , называя их *аква*, затем молекулы аммиака и его производные, например  $\text{NH}_3$  – *аммин*,  $\text{N}_2\text{H}_4$  – *гидразин*,

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  – метиламмин,  $\text{NO}$  – нитрозил,  $\text{CO}$  – карбонил и т. д. Количество лигандов обозначают греческими числительными: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта. Последним называют комплексобразователь, указав его степень окисления римской цифрой в скобках. Название комплексобразователя зависит от типа комплексного иона.

Для *катионного комплекса* комплексобразователю дается русское название в родительном падеже и его степень окисления указывается в скобках после названия. Например,



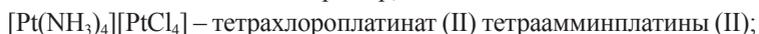
Для *анионного комплекса* комплексобразователю дается латинское название с добавлением суффикса «ат» и указывается его степень окисления в скобках после названия. Например,



Для *нейтрального комплекса* комплексобразователю дается русское название в именительном падеже без указания его степени окисления, а лиганды называют обычным способом. Например,



Названия соединений *содержащих комплексный катион и анион* (бикомплексов), составляют по указанным выше правилам для катионных и анионных комплексов. Например,



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  – гексацианохромат (III) гексаамминкобальта (III).

## 10.5. Ионное равновесие в растворах комплексных соединений

Комплексные соединения диссоциируют в растворах как сильные электролиты на внешнюю и внутреннюю сферы (комплексы), поскольку они связаны между собой ионным типом связи.



Комплексный ион является слабым электролитом, поэтому диссоциация его протекает незначительно и можно ее оценить константой равновесия, которую называют константой нестойкости ( $K_{\text{нест}}$ ). По закону действующих масс для иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , которому соответствует равновесие:



общая константа нестойкости имеет вид

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = 5,8 \cdot 10^{-8}.$$

Константа нестойкости есть мера прочности комплекса. Чем больше  $K_{\text{нест}}$ , тем менее устойчив комплексный ион. Значения констант нестойкости приводятся в справочниках.

В последнее время в литературе чаще применяют константы устойчивости  $K_{\text{уст}}$  – величины, обратные константам нестойкости. Так,  $K_{\text{уст}}$  иона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  составляет:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = \frac{1}{5,8 \cdot 10^{-8}} = 1,7 \cdot 10^8.$$

Зная константы нестойкости комплексного иона и его концентрацию, можно вычислить концентрацию всех молекул и частиц, являющихся продуктами ступенчатой диссоциации.

*Устойчивость комплексных ионов зависит от ряда факторов:*

1) от природы комплексообразователя:

d-элементы образуют более прочные комплексные ионы, чем p-, s-элементы, например

комплексный ион	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;
$K_{\text{нест. общ.}}$	$7,1 \cdot 10^{-36}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^3$

2) от радиуса комплексообразователя:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$K_{\text{нест}} = 2 \cdot 10^{-9}$	$K_{\text{нест}} = 3 \cdot 10^{-7}$
$R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$	$R_{\text{Cd}^{2+}} = 0,97 \text{ \AA}$

*Чем меньше радиус атома-комплексообразователя, тем устойчивее комплексная частица.*

3) от радиуса лигандов, например если

$r(\text{Cl}^-) > r(\text{F}^-)$ , то  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  более устойчив, чем  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ ;

4) от заряда комплексообразователя:

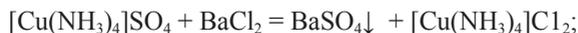


5) от природы лигандов:

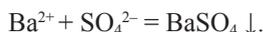


Для комплексных соединений характерны реакции ионного обмена по внешней и внутренней сферах, окислительно-восстановительные реакции.

1. Реакции внешнесферного обмена:



в краткой ионной форме:



2. Реакции внутрисферного обмена (замещения):

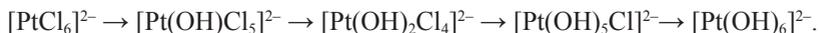


в краткой ионной форме:

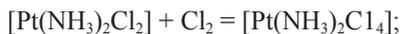


Равновесие данной реакции практически полностью смещается в сторону более устойчивого комплексного иодида, у которого  $K_{\text{нест}}$  меньше по сравнению с хлоридным, что может быть связано со значительно большей поляризуемостью йодид-иона по сравнению с хлорид-ионом.

Так, в соединении  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  можно заместить хлорид-ионы частично или полностью гидроксидными группами при постепенном добавлении раствора щелочи.



3. Реакции окисления-восстановления. При окислении большинства комплексных соединений  $Pt^{2+}$  образуются соединения  $Pt^{4+}$



комплексные ионы  $Co(+2)$  окисляются в комплексные ионы  $Co(+3)$ :



## 10.6. Пространственное строение комплексов по методу валентных связей

Для объяснения строения комплексных соединений в настоящее время применяют метод валентных связей (МВС), теорию кристаллического поля (ТКП) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

**Метод валентных связей.** Теория валентных связей была первой приближенной квантово-механической теорией, используемой для объяснения природы химической связи в комплексных соединениях. В основе этой теории лежит представление о том, что координационная связь ковалентна, причем образуется по донорно-акцепторному механизму. Лиганды, предоставляющие электронные пары, являются донорами; комплексообразователи, предоставляющие свободные орбитали, – акцепторами. Мерой прочности связи служит степень перекрывания электронных орбиталей комплексообразователя и лигандов. Орбитали комплексообразователя, участвующие в образовании связей с лигандами, предварительно гибридизуются. Вакантные гибридные орбитали, число которых соответствует координационному числу комплексообразователя, располагаются вокруг последнего таким образом, чтобы занявшие их электронные пары лигандов находились как можно дальше друг от друга. Каждому виду гибридизации отвечает своя структура комплекса. При наличии неспаренных электронов комплексы обладают парамагнитными свойствами, а при их отсутствии – диамагнитными. Рассмотрим примеры описания структур некоторых комплексов с позиций метода валентных связей.

1. Структура катиона  $[Cu(NH_3)_2]^+$  – диамагнитный.

Электронная конфигурация комплексообразователя – иона  $Cu^+$ :  $4s^0 3d^{10}$  (атома  $Cu$  –  $4s^1 3d^{10}$ ). Заполненный электронами  $3d^{10}$ -подуровень

в гибридизации не участвует. Гибридизации (рис. 10.1) подвергаются одна 4s- и одна 4p-АО. Такой sp-гибридизации отвечает линейная структура катиона. Образовавшиеся две sp-гибридные орбитали одинаковой энергии заселяются электронными парами полярных молекул аммиака (: NH<sub>3</sub>).

2. Структура катиона [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> – парамагнитный.

Основное состояние комплексообразователя – иона Ni<sup>2+</sup>: 4s<sup>0</sup>3d<sup>8</sup> (атома Ni – 4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup>).

В соответствии с числом лигандов (к.ч. = 4) гибридизации подвергаются одна 4s- и три 4p-АО. Такому типу гибридизации (sp<sup>3</sup>) отвечает тетраэдрическая структура парамагнитного катиона [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (рис. 10.2).

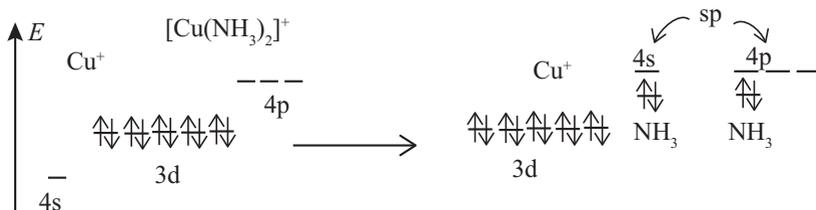


Рис. 10.1. Гибридизация атомных орбиталей при образовании комплексного иона Cu (+1)

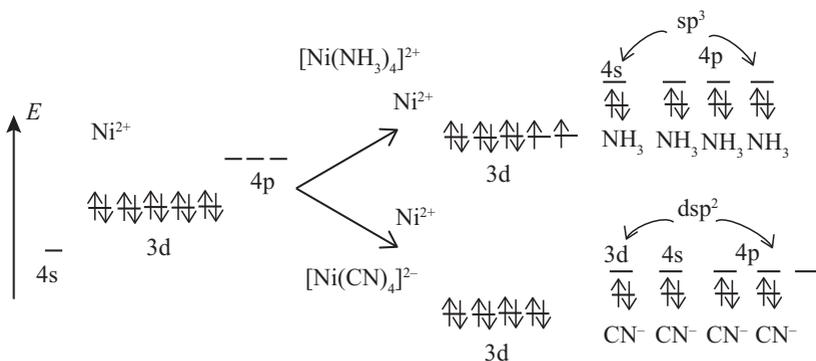


Рис. 10.2. Гибридизация атомных орбиталей (АО) при образовании пара- и диамагнитных комплексов Ni (+2)

### 3. Структура аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ – диамагнитный.

В отличие от предыдущего парамагнитного катиона в диамагнитном анионе  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  происходит спаривание двух d-электронов комплексообразователя. При гибридизации энергия вакантной 3d-АО становится равной энергиям валентных 4s- и 4p-АО. Гибридизация будет иной –  $dsp^2$ , ей отвечает квадратная структура аниона (рис. 10.2).

Расход энергии на предварительное спаривание электронов на d-орбитали перекрывается энергией, выделяющейся за счет образования устойчивых химических связей в комплексе. Если в гибридизации комплексообразователя участвуют орбитали только внешнего уровня, такой комплекс называют внешнеорбитальным (высокоспиновым). Если гибридизации предшествует спаривание электронов, а в гибридизации участвуют внутренние d-орбитали, такой комплекс называется внутриорбитальным (низкоспиновым). В табл. 10.1 приводятся важнейшие случаи гибридизации, встречающиеся в комплексных соединениях, и соответствующие им пространственные конфигурации комплексов.

Таблица 10.1

Пространственная конфигурация комплексов

Координационное число	Тип гибридизации комплексообразователя	Пространственная структура
2	sp	Линейная
4	$sp^3$ , $d^3s$	Тетраэдрическая
4	$dsp^2$	Квадрат
5	$dsp^3$	Тригональная бипирамида. Квадратная пирамида
6	$sp^3d^2$ , $d^2sp^3$	Октаэдр

При всей своей простоте и наглядности теория валентных связей не всегда может объяснить магнитные и оптические свойства комплексов.

**Теория кристаллического поля.** В теории поля лигандов предполагается, что между лигандами и комплексообразователями происходит сложное электростатическое взаимодействие. С одной стороны, имеются силы притяжения между положительно заряженными ионами комплексообразователя и отрицательно заряженными лигандами или



Так, расщепление энергии d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов выше, чем в тетраэдрическом.

Энергия расщепления зависит от заряда центрального атома, его природы и природы лигандов. С увеличением заряда и радиуса иона комплексообразователя  $\Delta$  увеличивается.

При взаимодействии комплексообразователя с лигандами слабого поля орбитали заполняются электронами в соответствии с правилом Хунда. При взаимодействии комплексообразователя с лигандами сильного поля d-орбитали заполняются спаренными электронами, причем нижележащие орбитали заполняются первыми.

Расщепление d-атомных орбиталей комплексообразователя  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрическом поле лигандов происходит следующим образом:

1. Образующийся комплекс называют высокоспиновым и парамагнитным, так как комплексообразователь имеет неспаренные электроны. В возникновении шести ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму с лигандами  $\text{F}^-$  участвуют орбитали внешнего слоя – одна 4s-, три 4p- и две 4d-орбитали. Такие комплексы называют *внешнеорбитальными* с октаэдрической структурой –  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гибридизация (рис. 10.4).

2. Комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  не имеет неспаренных электронов (рис. 10.5), поэтому его называют низкоспиновым и диамагнитным. При взаимодействии комплексообразователя  $\text{Co}^{3+}$  и лигандов  $\text{NH}_3$  происходит  $\text{d}^2\text{sp}^3$ -гибридизация. Образующийся комплекс имеет октаэдрическую структуру, возникающую с участием двух 3d-орбиталей предвнешней оболочки, одной 4s- и трех 4p-орбиталей внешнего уровня. Такие комплексы называют *внутриорбитальными*.

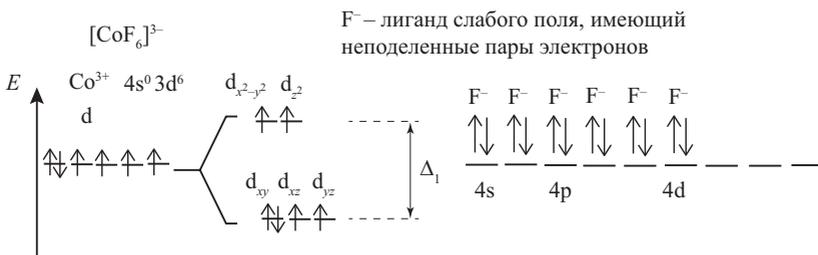


Рис. 10.4. Распределение электронов по энергетическим подуровням в комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$

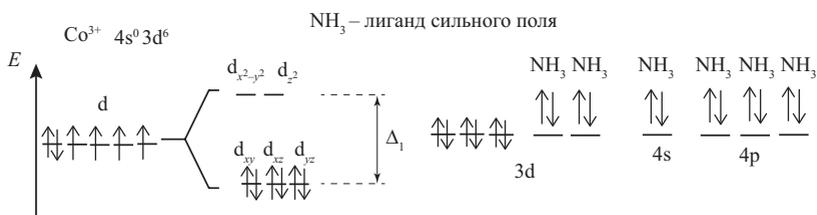


Рис. 10.5. Распределение электронов по энергетическим подуровням в комплексе  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление окраски у кристаллов комплексов и их растворов. Фотоны проходящего через раствор света взаимодействуют с электронами комплексообразователя, находящимися на низших энергетических уровнях, передают им свою энергию, заставляя электроны переходить на более высокий энергетический уровень. Поэтому часть энергии светового потока, проходящего через раствор, поглощается, а оставшаяся часть энергии вызывает появление дополнительного цвета.

Сочетание методов валентной связи и теории кристаллического поля расширяет возможности объяснения свойств комплексов. Более широкие возможности для описания комплексов имеет метод молекулярных орбиталей, но он в данном пособии не рассматривается.

## Контрольные вопросы и упражнения

1. Укажите основные положения теории координационных соединений.
2. Как связано координационное число комплексообразователя с дентантностью лиганда? Приведите примеры комплексных соединений с монодентатным и бидентатным лигандами.
3. Какая закономерность наблюдается при определении координационного числа от степени окисления комплексообразователя?
4. Приведите примеры изомерии комплексных соединений.
5. Объясните поведение комплексных соединений в растворах. Чем характеризуется устойчивость комплексного иона в растворе?

6. Укажите координационную формулу соединений  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrF}_4 \cdot 2\text{NaF}$ ;  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{NH}_3$ ;  $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Назовите комплексные соединения.

7. Сравнивая величины констант нестойкости, укажите наиболее устойчивый комплексный ион:

	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$
$K_{\text{нест}}$	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	$4,0 \cdot 10^{-42}$

Запишите выражение для констант образования комплексных ионов.

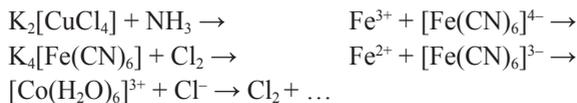
8. Если к раствору соли  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  добавить  $\text{BaCl}_2$ , то выпадет белый осадок. Какова координационная формула соли?

9. Укажите, какие орбитали комплексообразователей участвуют в образовании химических связей в ионах:

- $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  (парамагнитный);
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (диамагнитный);
- $[\text{AuCl}_4]^-$  (диамагнитен?).

Укажите структуру комплексных ионов.

10. Допишите приведенные ниже уравнения реакций. Укажите, к какому типу относится каждая из них и чем определяется ее направленность:



# 11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

**Базовые понятия:** металл; неметалл; физические свойства; химические свойства.

**Базовые операции:** умение составлять уравнения химических реакций взаимодействия металлов и неметаллов с различными веществами; определять кислотно-основные или окислительно-восстановительные свойства металлов, неметаллов и их соединений; рассчитывать ЭДС реакции.

**Базовые методы:** электронного баланса, ионно-электронный; метод стехиометрических расчетов, метод определения самопроизвольности протекания химических реакций.

## 11.1. Общая характеристика металлов и неметаллов. Физические свойства

Следует отметить, что резкой границы между металлами и неметаллами не существует.

Металлы в основном расположены в Периодической таблице элементов в начале, а неметаллы – в конце малых и больших периодов.

К неметаллам относят подгруппы углерода (4A), азота (5A), кислорода (6A – халькогены), галогены (7A), инертные газы (8A). В основном это газы, Br<sub>2</sub> – жидкость, S, I<sub>2</sub>, P, C, Si – твердые вещества (табл. 11.1).

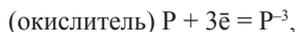
Таблица 11.1  
Расположение неметаллов в Периодической таблице

Период	Группа					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1					H	He
2	B	C	N	O	F	Ne
3	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra

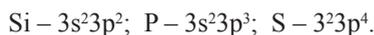
На основании структуры электронной оболочки атомов к металлам относят: s-элементы (кроме водорода и гелия); p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi); d- и f-элементы.

Условно можно провести диагональ, отделяющую металлы от неметаллов.

Атомы неметаллов на внешних уровнях содержат от 4 до 7 электронов, обладают высокой электроотрицательностью. В окислительно-восстановительных процессах проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



Окислительная способность атомов неметаллов увеличивается в периоде слева направо за счет увеличения числа электронов на внешнем уровне:



В подгруппах сверху вниз увеличивается восстановительная способность за счет увеличения радиуса атома.

Из 118 химических элементов, открытых на данный момент, к металлам относят 89.

Атомы металлов на внешних уровнях содержат от 1 до 3 электронов и обладают низкой энергией ионизации и, как следствие, высокой восстановительной способностью. В периоде восстановительные свойства металлов уменьшаются, в главных подгруппах сверху вниз – возрастают.

К металлам относятся простые вещества, обладающие рядом общих физических свойств, в частности металлическим блеском, тепло-, электропроводностью, механическими (твердостью, ковкостью, пластичностью), магнитными (диа- и парамагнитными), оптическими свойствами. Например, натрий, калий относят к мягким металлам, технический хром по твердости близок к алмазу. Олово, которое относят обычно к металлам, имеет две аллотропные модификации: белое олово с металлической решеткой и серое – с решеткой неметалла. Сурьму иногда называют металлоидным неметаллом, она как металл обладает металлическим блеском и серым цветом, но хрупка и слабо тепло- и электропроводна.

Классификация металлов в технике может быть:

- по плотности – легкие (Na, Ca, Al, Ti, Mg, плотность меньше  $2,7 \text{ г/см}^3$ ), тяжелые (Ni, Cu, Pb, Zn, Sn, Co и др., плотность больше  $5 \text{ г/см}^3$ );
- температуре плавления – тугоплавкие (W, Mo, V, Nb, Zr, Ta), легкоплавкие (Li, Rb, Cs, Be);
- распространению в природе – рассеянные (селен, теллур, таллий, галлий, германий, бериллий, рений и др., не имеющие собственных руд), редкоземельные (редкое распространение в земной коре – лантан, скандий, иттрий и лантаноиды металлы);
- устойчивости благородные (Au, Ag), металлы Pt-группы (палладий, родий, рутений, иридий, осмий);
- устойчивости радиоактивные – полоний, радий, актиний, торий, протактиний и уран (самопроизвольно испускающие поток частиц в окружающую среду).

Стоит отметить, что по технической классификации один и тот же металл может находиться в разных подгруппах. Например, свинец занесён в подгруппу тяжелых и в группу легкоплавких металлов.

Более корректной можно считать химическую классификацию, основанную на электронном строении атома, – s-, p-, d-, f-элементы.

Образование связей у s- и p-металлов осуществляется главным образом за счет s- и p-электронов, но по мере увеличения в подгруппе главного квантового числа sp-гибридные орбитали становятся менее устойчивыми и связи могут образовывать только p-электроны. S-металлы имеют постоянные степени окисления, равные номеру группы, p-металлы могут проявлять переменные степени окисления ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ). В больших периодах между s- и p-элементами расположены d-металлы, которые имеют переменную степень окисления, так как валентными являются s-электроны внешнего уровня и d-предвнешнего. К f-металлам относятся лантаноиды и актиноиды. У первых заполняется 4f-подуровень, у вторых – 5f-подуровень. Основная их степень окисления (+3), но для многих из них известны и более высокие ее значения ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_3$ ).

**Физические свойства неметаллов.** Большинство неметаллов по агрегатному состоянию твердые – I<sub>2</sub>, At, S, Se, Te, P, C, Si, B и газообразные вещества – F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, известен только один жидкий неметалл – бром Br<sub>2</sub>. Нередко для неметаллов наблюдается аллотропия, например у серы несколько модификаций: *α-сера* или *ромбическая* и *β-сера* или

*моноклинная*, устойчивая при температуре выше 96 °С; у кислорода O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, углерода (графит, алмаз, карбин, фуллерен). Йод обладает свойством сублимации, переходит при нагревании из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое. Характерными свойствами неметаллов являются низкие электро- и теплопроводность, для твердых – хрупкость.

**Физические свойства металлов.** Металлы – твердые вещества за исключением ртути (Hg).

Большинство чистых металлов обладают высокой пластичностью, что объясняется отсутствием направленности металлической связи, поскольку направление взаимодействия между катионами, находящимися в узлах кристаллической решетки, и «свободно» движущимися в металле валентными электронами изменяется при перемещении последних. Пластичность, упругость, прочность и другие свойства характеризуют способность металлов под воздействием внешних сил изменять свою первоначальную форму. При деформации куска металла происходит смещение слоев кристаллической решетки относительно друг друга, но взаимодействие не прекращается и разрыва связи не происходит, так как электроны, переместившись, продолжают осуществлять связь.

Первое место по пластичности занимает золото, его можно превратить в тончайший полупрозрачный лист и невидимую невооруженным глазом проволоку или фольгу.

На прочность и пластичность существенное влияние оказывают температура и давление. При нагревании прочность металла обычно понижается, а пластичность повышается. Аналогично действует и давление.

Электропроводность разных металлов различна. Наиболее высокая она у серебра, если принять ее за 100 %, то относительная электропроводность меди равна 92; алюминия – 50; железа – 12 %. При повышении температуры электропроводность металла уменьшается. По-видимому, причиной этого являются увеличивающиеся при нагревании тепловые колебания ионов кристаллической решетки, препятствующие свободному перемещению электронов. При понижении температуры, наоборот, электропроводность металлов увеличивается. При температуре, близкой к абсолютному нулю, у некоторых из них наблюдается явление сверхпроводимости. Переносчиком тепла, как и в случае электропроводности, считаются электроны, которые, перемещаясь внутри кристаллической решетки, переносят тепловую энергию от нагретых слоев к холодным.

## 11.2. Распространенность металлов и неметаллов в природе. Способы их получения

В природе встречаются самородные неметаллы N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> (в воздухе), сера (в земной коре), но чаще неметаллы в природе находятся в химически связанном виде. В первую очередь это вода и растворенные в ней соли, минералы и горные породы, например различные силикаты, фосфаты и бораты. Три самых распространенных элемента в земной коре (% масс.) – O (47), Si (29,5), H (1) и наиболее редкие – As (1,7·10<sup>-4</sup>), Se (5·10<sup>-6</sup>), I (4·10<sup>-5</sup>), Te (1·10<sup>-7</sup>).

**Распространенность металлов в природе и способы их получения.** Вследствие высокой активности большинство металлов находится в природе в виде соединений. Лишь немногие встречаются в самородном состоянии: Au, Ag, Pt, Hg, Cu (в песчаных россыпях, в жильных образованиях горных пород и т. д.). Состав руд чрезвычайно разнообразен, часто металлы представлены в них в виде оксидных, сульфидных минералов в составе горных пород:

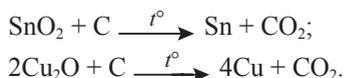
- минералы-оксиды: боксит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, куприт Cu<sub>2</sub>O, касситерит SnO<sub>2</sub>, гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пиролюзит MnO<sub>2</sub>;
- минералы-соли:
  - сульфиды: галенит PbS, арсенопирит FeAsS, пирит FeS<sub>2</sub>, молибденит MoS<sub>2</sub>, халькопирит CuFeS<sub>2</sub>;
  - карбонаты: CaCO<sub>3</sub> – кальцит (мел, мрамор, известняк), CaCO<sub>3</sub> MgCO<sub>3</sub> – доломит;
  - сульфаты: BaSO<sub>4</sub> – барит, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – гипс, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O – мирабилит;
  - галиды: KCl – сильвин, NaCl·KCl – сильвинит, KCl·MgCl<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O – карналлит, 3NaF·AlF<sub>3</sub> – криолит;
  - силикаты и алюмосиликаты: ZrSiO<sub>4</sub> – циркон, 3BeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub> – берилл, Na<sub>2</sub>O(K<sub>2</sub>O)·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> – нефелин.

Переходные металлы встречаются в полиметаллических рудах: FeTiO<sub>3</sub> – ильменит (титанат), CaWO<sub>4</sub> – шеелит (вольфрамат) и др. Некоторые металлы не образуют рудных залежей. Их принято называть рассеянными – Ga, In, Tl и др.

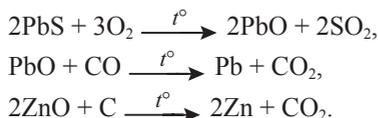
Получением металлов занимается металлургия. Реальные процессы получения металлов сложны, многостадийны и включают различные

методы предварительной обработки на стадиях обогащения руды, восстановительные процессы получения металла и рафинирование (очистку) металла. В развитии современной металлургии выделяют три способа получения металлов: пиро-, гидро- и электрометаллургия.

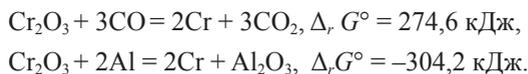
*Пирометаллургия* связана с методами высокотемпературного восстановления металлов из их соединений. Если не предъявляются особые требования к чистоте получаемого металла, чаще других восстановителем выбирают С или СО (карботермия). Примерами могут быть доменный процесс – восстановление железа из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , олова – из касситерита, меди – из куприта:



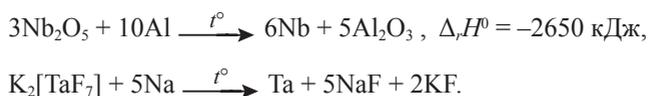
Сульфидные руды предварительно подвергают окислительному обжигу, а карбонатные – прокаливанию. Полученные оксиды восстанавливают:



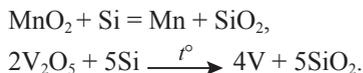
Некоторые металлы невозможно получить карботермией. Так, реакция карботермического восстановления оксида хрома (III) не может протекать даже при довольно высоких температурах, в то время как алюмотермия легко осуществима:



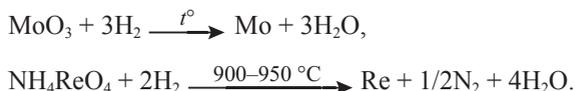
Металлотермия используется обычно при восстановлении наиболее устойчивых соединений активными металлами Al, Mg, Ca, Na, особенно в металлургии подгруппы ванадия:



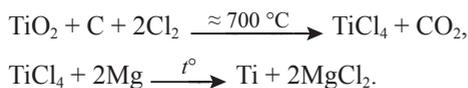
В случае возможности образования карбидов металлов (марганец, ванадий и др.) более экономичным методом становится силикатотермия:



В ряде случаев для получения чистых металлов (чистого железа; вольфрама из  $\text{WO}_3$ , рения из  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ , осмия из  $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ ) восстановителем выбирают водород:



К пирометаллургии относят обычно и хлорную металлургию, развитие которой началось в 50-е гг. прошлого столетия. Сущность метода заключается в хлорировании сырья в присутствии восстановителя или без него и дальнейшей переработке хлоридов. Например, используется в металлургии титана:



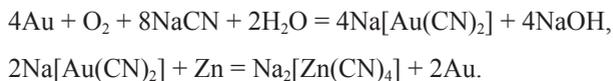
Преимуществами метода хлорирования являются: высокая скорость процесса, полнота использования сырья, возможность разделения большого числа компонентов за счет различной летучести и термической устойчивости хлоридов.

*Гидрометаллургия* связана с низкотемпературными процессами получения металлов, протекающими в растворах (преимущественно в водных). В гидрометаллургических процессах обычно подбирается растворитель, который переводит в раствор металл и оставляет нерастворенной пустую породу:



Медь из раствора может быть выделена восстановлением более активным металлом или электролизом.

Гидрометаллургическим методом отделяют Ag, Au, Pb и другие металлы от пустой породы. Для перевода золота в раствор используют цианиды, затем его восстанавливают из раствора более активным металлом:



Особое место в гидрометаллургии занимает экстракция – извлечение ценного компонента раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором. Часто в экстракции используют не чистый растворитель, а его раствор, содержащий подходящий реагент. В настоящее время создана целая отрасль металлургии, использующая различные химические экстрагенты для выделения металлов из смесей.

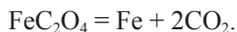
*Электрометаллургия* включает процессы получения металлов с применением электрического тока. Это электроотермия и электролиз.

В первом случае электрический ток служит источником создания высоких температур (например, выплавка стали в электропечах); во втором – используется для непосредственного выделения металлов из соединений. Электролиз в настоящее время успешно применяется в промышленном получении щелочных и щелочноземельных металлов из расплавов солей NaCl, CaCl<sub>2</sub> и др., алюминия из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии криолита Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

В последние годы разработаны и успешно применяются методы получения металлов высокой степени чистоты, с помощью которых содержание примесей снижается до 10<sup>-8</sup>–10<sup>-10</sup> %. Высокочистые металлы обладают улучшенными химическими, физическими, механическими, а в ряде случаев просто уникальными, свойствами. Например, хрупкие титан, цирконий, ниобий после очистки от следов кислорода, азота, водорода имеют высокую пластичность. Молибден, полученный в виде монокристалла, можно завязывать в петлю. Монокристаллы тугоплавких металлов не разрушаются в плазме, а высокочистое железо по устойчивости к коррозии не уступает благородным металлам.

Глубокая очистка достигается сочетанием нескольких методов.

Большая часть *химических методов* их сводится к выделению в чистом виде какого-либо соединения металла с последующим его разложением. Например, тонкий порошок железа (пирофорное железо) может быть получен в результате термической диссоциации оксалата железа:



Титан, цирконий и некоторые другие металлы можно очистить йодидным способом. Металлический титан образует с паробразным йодом легколетучий TiI<sub>4</sub>, который разлагается на раскаленных титановых нитях на чистый титан и свободный йод.



*Дистилляционные методы* основаны на различной летучести металла и примесей. Наиболее эффективным среди этих способов считается перегонка в вакууме. Она может быть многократной. Таким образом производится очистка Ca, Sr, Ba, Mg и др.

Сущностью метода *кристаллизации из расплава* является различное распределение примесей в твердой и жидкой фазах металла.

*Зонная плавка (зонная кристаллизация)* заключается в том, что образец очищаемого металла помещают в печь специальной конструкции, в которой нагревают до плавления лишь небольшой участок (зону) металла. При медленном передвижении этой печи вдоль образца перемещается и его расплавленная зона. Участок металла, который более не нагревается, начинает кристаллизоваться. Примеси растворимы в расплаве и переходят в соседнюю расплавленную зону. В результате по мере перемещения расплавленной зоны вдоль образца металла примеси также перемещаются по образцу и накапливаются в его конце. Этот конец обрезают и получают хорошо очищенный слиток металла.

### 11.3. Химические свойства металлов и неметаллов

Химическую активность металлов в компактном состоянии оценивают обычно по энергии ионизации: чем меньше энергия или потенциал ионизации, тем легче атомы отдают электроны и тем активнее металл (табл. 11.2).

В главных подгруппах (s- и p-металлы) химическая активность сверху вниз увеличивается, в побочных подгруппах (d-металлы) активность изменяется немонокотонно.

Поскольку отличие в структуре f-элементов (4f-лантаноиды) и (5f-актиноиды) проявляется в третьем снаружи слое, это мало влияет на изменение химической активности для элементов из f-семейств.

Для химических реакций, протекающих в водных растворах, активность металлов характеризуется стандартными электродными потенциалами, учитывающими дополнительно к энергии ионизации энергию атомизации и энергию гидратации образующихся ионов.

Таблица 11.2

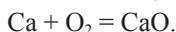
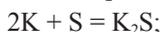
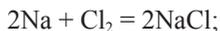
Изменение энергии ионизации в подгруппах s- и d-элементов

Период	IA s-металлы	I, эВ/моль	IB d-металлы	I, эВ/моль
2	Li	5,40		
4	K	4,34	Cu	7,72
5	Rb	4,18	Ag	7,57
6	Cs	3,89	Au	9,22

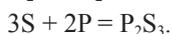
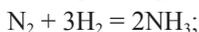
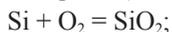
Металлы, расположенные в порядке возрастания электродного потенциала, образуют ряд напряжений (ряд активности), в начале которого расположены наиболее активные металлы – щелочные и щелочно-земельные (до Al), за ними следуют металлы средней активности (после до H), после водорода находятся малоактивные металлы (Cu, Ag, Au). Например, литий, имея более высокое значение потенциала ионизации, чем цезий, в ряду напряжений находится на первом месте за счет значительного экзотермического эффекта гидратации ионов ( $\Delta H = -506$  кДж/моль), для сравнения энтальпия гидратации иона цезия равна всего  $-263$  кДж/моль.

Химические свойства:

1. Взаимодействие металлов с неметаллами сопровождается образованием соединений с ионной связью:

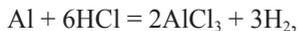


2. Взаимодействие металлов с неметаллами происходит с образованием соединений с ковалентной связью – неполярной ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), полярной ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ):



3. Взаимодействие металлов и неметаллов с кислотами. В химической практике наиболее часто используются соляная, серная и азотная кислоты. Состав продуктов взаимодействия с ними в значительной степени зависит от концентрации кислоты, активности металла, температуры и других факторов. Однако в большинстве случаев некоторые общие закономерности легко прослеживаются.

**Разбавленные кислоты.** Активные металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, растворимы в *соляной и серной кислоте*. Роль окислителя играют ионы водорода ( $H^+$ ), поэтому при взаимодействии выделяется водород:



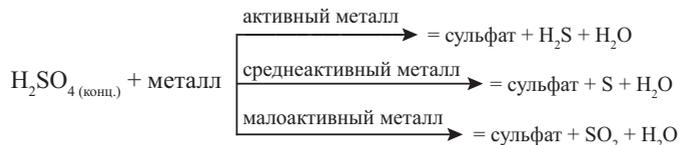
$$E^\circ (Al/Al^{3+}) = -1,66 \text{ В}, \quad E^\circ (H_2/2H^+) = 0,00 \text{ В},$$

$$\text{ЭДС} = 0 + 1,66 = 1,66 \text{ В}.$$

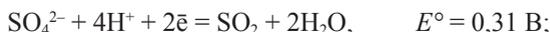
Скорость взаимодействия  $HCl$  с металлами, образующими нерастворимые соли ( $PbCl_2$ ), с течением времени замедляется. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с указанными кислотами не взаимодействуют.

В случае малорастворимых и нерастворимых сульфатов ( $PbSO_4$ ) снижается площадь контакта кислоты с поверхностью металла и взаимодействие практически прекращается.

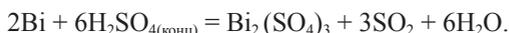
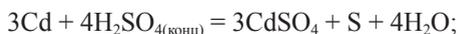
*Концентрированная серная кислота* является окислителем особенно при нагревании. Окислителем в этом случае является сульфат-ион  $SO_4^{2-}$ , поэтому с кислотой взаимодействуют и некоторые металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода ( $Cu$ ,  $Ag$  и др.). Приблизительно взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами различной активности можно представить следующей схемой:



Соответствующие полуреакции:



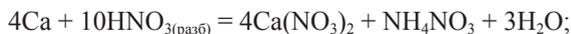
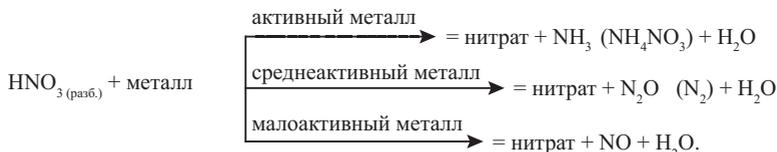
Например:



Каждая из рассмотренных реакций не исключает возможности частичного образования продуктов другого состава, речь идет здесь о преимущественном протекании того или иного процесса. В ряде случаев вообще трудно отдать предпочтение одному из них. Например, по мере разогревания раствора в ходе взаимодействия цинка с серной кислотой состав продуктов меняется, наблюдается выделение газа  $\text{SO}_2$ , затем S и может выделяться  $\text{H}_2\text{S}$ :

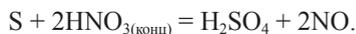


*Взаимодействие разбавленной азотной кислоты с металлами* различной активности можно приближенно выразить схемой



Следует помнить, что  $\text{HNO}_3$  взаимодействует с металлами практически *без выделения водорода* (не более 1 %), так как роль окислителя в ней играют нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$ . Чем более разбавлена кислота и активнее металл, тем глубже идет процесс восстановления иона  $\text{NO}_3^-$ . Азотная кислота является единственной кислотой, все соли которой растворимы в воде.

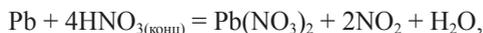
*Концентрированная азотная кислота* является одним из самых сильных окислителей. Она растворяет некоторые неметаллы (серу, углерод, фосфор) и металлы:



Основным продуктом восстановления является  $\text{NO}_2$ , и только при взаимодействии с наиболее активными металлами (щелочными и щелочноземельными) образуется  $\text{N}_2\text{O}$ :



Причем, продукт окисления металла зависит от проявляемой им степени окисления. Если металл проявляет низкую степень окисления (от +1 до +3), то образуется его нитрат ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), а при более высокой степени окисления он образует собственную кислородсодержащую кислоту или оксид:

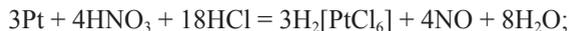


Концентрированные кислоты (серная и азотная) пассивируют некоторые металлы (Al, Fe, Co, Ni, Cr и др.) за счет образования на поверхности на металлов оксидных соединений, которые растворяются в этих кислотах только при высоких температурах.

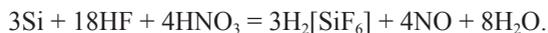
Например, на железе образуется пассивирующая пленка  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Многие d-металлы Периодической системы Д. И. Менделеева растворимы в смесях кислот:  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ :

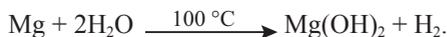
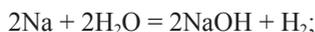


Аналогично реагирует кремний:



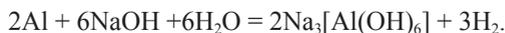
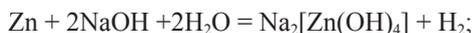
Азотная кислота в этих соединениях окисляет металл до максимальной степени окисления, восстанавливаясь при этом до NO; Cl<sup>-</sup> или F<sup>-</sup> образуют устойчивые комплексы с металлами. При избытке кислот равновесие в системе смещается в сторону продуктов реакции.

**Взаимодействие металлов с водой, щелочами.** Стандартный электродный потенциал системы:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  составляет  $-0,41$  В, поэтому с водой взаимодействуют только довольно активные металлы (потенциал которых меньше указанной величины). Причем, взаимодействие протекает с высокой скоростью, если образующийся гидроксид растворим в воде:

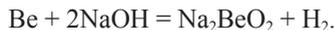


При образовании малорастворимых гидроксидов процесс постепенно замедляется, а некоторые сравнительно активные металлы (Zn, Al) практически не взаимодействуют с водой, так как в первый момент на поверхности их образуется тонкий слой нерастворимого оксида или гидроксида, препятствующий дальнейшему окислению металла.

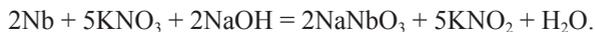
В присутствии щелочей малорастворимые амфотерные оксиды и гидроксиды переходят в раствор в виде гидроксокомплексов, что способствует дальнейшему взаимодействию металлов с водой, например:



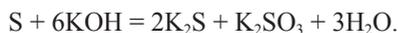
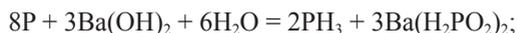
При сплавлении амфотерных металлов со щелочами образуются соли кислородсодержащих кислот металлов:



Электродный потенциал многих металлов (преимущественно d-элементов) за счет наличия на их поверхности оксидных пленок значительно смещается в сторону положительных значений, в связи с этим металлы не могут вытеснять водород и взаимодействуют со щелочами в присутствии сильных окислителей (KNO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub>, KClO<sub>3</sub>, KClO) и, как правило, при нагревании:



Неметаллы преимущественно диспропорционируют в щелочной среде:



Кремний со щелочью взаимодействует с выделением водорода:



### 11.4. Важнейшие соединения неметаллов

Соединения неметаллов имеют широкое практическое применение. Неметаллы образуют бинарные соединения с неметаллами и металлами (оксиды, сульфиды, нитриды, карбиды, гидриды и др.). Неметаллы, как правило, имеют переменную степень окисления.

*Водородные* соединения, как правило, летучие. Например,

4A	5A	6A	7A	
CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HF	
метан	аммиак	сероводород	фтороводород	
–4	–3	–2	–1	с.о.

При растворении в воде водородные соединения галогенов и халькогенов образуют кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения: HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se. Кислотные свойства водородных соединений усиливаются в *подгруппе* сверху вниз HF – HCl – HBr – HI.

**Кислородные соединения.** В соединениях с кислородом атомы неметаллов, проявляя положительную степень окисления, образуют оксиды разного состава: CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Солеобразующим оксидам соответствуют кислоты:



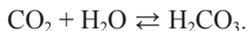
Сила кислородсодержащих кислот с увеличением степени окисления неметалла возрастает: HClO – HClO<sub>2</sub> – HClO<sub>3</sub> – HClO<sub>4</sub>.

В промышленных технологиях применяются соединения практически всех неметаллов III–VIII групп. В данной главе будут рассмо-

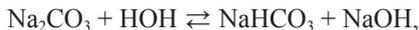
трены соединения углерода и кремния (IVA группа), азота и фосфора (VA группа), серы (VIA группа), галогенов (VIIA группа), инертных газов (VIIIA группа).

**Соединения углерода и кремния.** Основными соединениями углерода являются углеводороды, оксиды (CO, CO<sub>2</sub>), угольная кислота и ее соли (карбонаты).

Оксид углерода (IV) растворяется в воде, образуя слабую угольную кислоту – H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:



В соответствии с основностью угольная кислота образует два типа солей: карбонаты и гидрокарбонаты, которые в растворе как соли слабой кислоты подвергаются гидролизу:

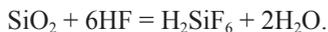


Большинство карбонатов нерастворимы в воде, кроме щелочных металлов и аммония. Карбонаты легко переходят в гидрокарбонаты и наоборот:



Основными соединениями кремния являются: кремнезём (SiO<sub>2</sub>), соли силикаты (природных силикатов около 500), карборунд (SiC – карбид кремния), очень слабые кремниевые кислоты переменного состава *n*SiO<sub>2</sub>·*m*H<sub>2</sub>O, существующие в виде коллоидных растворов – гелей.

Оксид кремния (IV) не растворяется и не реагирует с водой, но реагирует с плавиковой кислотой (HF):



Большинство силикатов, как правило, нерастворимо в воде. Растворимый силикат натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> называют жидким стеклом.

Углерод непосредственно соединяется со многими металлами, образуя карбиды. Кремний также дает соединения с металлами – силициды, из которых солеподобны только силициды щелочных и щелочноземельных металлов.

**Соединения азота и фосфора.** Неметаллические свойства азота и фосфора выражены сильнее, чем у углерода и кремния.

Характерные степени окисления азота:  $-3$  (аммиак  $\text{NH}_3$  и соли аммония, амид натрия  $\text{NaNH}_2$ );  $-2$  (гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , гидразин-гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ );  $+1$  [оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$ ];  $+2$  [оксид азота (II)  $\text{NO}$ ];  $+3$  (соли азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$ , особенно  $\text{NaNO}_2$ );  $+4$  [оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$  диоксид];  $+5$  (азотная кислота  $\text{HNO}_3$  и ее соли, особенно  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

Характерные степени окисления фосфора:  $-3$  (фосфин  $\text{PH}_3$ ),  $+1$  (гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ );  $+3$  (трихлорид фосфора  $\text{PCl}_3$ , фосфористая кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$ );  $+5$  [оксид фосфора (V)  $\text{P}_2\text{O}_5$  или фосфорный ангидрид, фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и ее соли, особенно  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ , соли пиррофосфорных кислот  $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  – полифосфаты, пентахлорид фосфора  $\text{PCl}_5$ , оксохлорид фосфора или хлороокись фосфора  $\text{POCl}_3$ ].

С водородом азот и фосфор образуют летучие соединения с общей формулой  $\text{ЭН}_3$ :  $\text{NH}_3$  – аммиак,  $\text{PH}_3$  – фосфин.

Азот и фосфор образуют с металлами нитриды и фосфи́ды, проявляя отрицательную степень окисления. По типу химической связи нитриды и фосфи́ды могут быть разделены на три группы: а) солеподобные или ионные; б) ковалентные; в) металлоподобные.

К ионным нитридам и фосфи́дам относятся соединения азота или фосфора с металлами IB и IIB групп Периодической системы, например:

нитриды –  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Na}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ;

фосфи́ды –  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{Cu}_3\text{P}$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ .

К ковалентным нитридам и фосфи́дам относятся соединения азота или фосфора с элементами IIIA и IVA групп Периодической системы, например:

нитриды –  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;

фосфи́ды –  $\text{BP}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{ZnP}$ .

К металлоподобным нитридам и фосфи́дам относятся соединения азота и фосфора с металлами IIIB – VIIIВ групп Периодической системы, лантаноидами, актиноидами, то есть с металлами, атомы которых имеют недостроенные внутренние d- и f-подуровни, например:

нитриды –  $\text{TiN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{ZnN}$ ;

фосфи́ды –  $\text{Ti}_3\text{P}$ ,  $\text{TiP}$ ,  $\text{Cr}_3\text{P}$ ,  $\text{CrP}$ .

Металлоподобные нитриды и фосфиды тугоплавки, обладают высокой твердостью, жаростойкостью, химической стойкостью и металлической электропроводностью.

Азот образует ряд оксидов:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . Из них оксид азота (II) обладает ярко выраженными восстановительными свойствами. Все же остальные оксиды азота проявляют преимущественно свойства окислителей.

Фосфор образует несколько оксидов, но наиболее важное значение имеют  $P_2O_3$  и  $P_2O_5$ .

Оксиды азота  $N_2O_3$  и  $N_2O_5$  образуют кислоты –  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ .

Оксиды фосфора  $P_2O_3$  и  $P_2O_5$  образуют кислоты:

$HPO_2$  (метафосфористую),

$H_3PO_3$  (ортофосфористую),

$HPO_3$  (метафосфорную),

$H_3PO_4$  (ортофосфорную),

$H_4P_2O_7$  (дифосфорную).

Среди многочисленных соединений азота особый интерес в связи с широким применением вызывают аммиак, соли азотистой кислоты – нитриты, азотная кислота и её соли – нитраты.

Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом («нашатырного спирта»). Растворимость его в воде больше, чем всех других газов: один объем воды поглощает при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  около 1200, а при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  – около 700 объемов аммиака.

Аммиак обладает восстановительными свойствами. В газообразном состоянии при нагревании он восстанавливает металлы из оксидов, а в растворенном, в кислой среде обесцвечивает раствор перманганата натрия и изменяет окраску дихромата калия, образуя соли марганца (II) и хрома (III). Аммиак при этом окисляется с образованием молекулярного азота.

При растворении в воде часть молекул аммиака соединяется с ней, образуя гидроксид аммония:



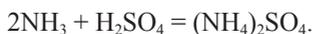
который является слабым основанием:



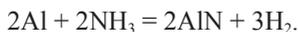
Лишь малая доля растворенного аммиака присутствует в растворе в виде ионов аммония (аммиачная вода). При длительном стоянии на открытом воздухе или при нагревании выделяет весь растворенный в исходном растворе аммиак в соответствии с протекающей реакцией:



При взаимодействии гидроксида аммония с кислотами образуются соли, называемые солями аммония. Они могут быть получены также соединением аммиака с кислотами, например:

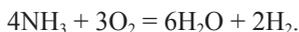


Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения. Однако при высоких температурах он способен замещать свои водороды на металл, образуя нитриды:

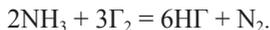


При замещении в молекуле аммиака двух атомов водорода получают имиды, при замещении лишь одного – амиды металлов.

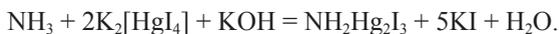
Подобно замещению водорода реакции окисления для аммиака сравнительно малохарактерны. На воздухе он не горит, но подожженный в атмосфере кислорода сгорает желтым пламенем с образованием азота и водяного пара:



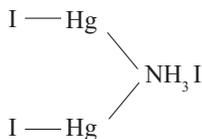
Хлор и бром энергично реагирует с аммиаком:



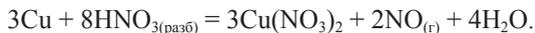
Чувствительным реактивом на ион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) является реактив Несслера (смесь растворов в комплексной соли  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  и  $\text{KOH}$ ). Им можно обнаружить даже следы иона аммония. При достаточном количестве иона аммония выпадает оранжевый осадок, а при незначительном количестве раствор окрашивается в бурый цвет:



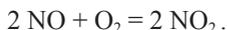
Структурная формула  $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$  имеет вид



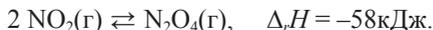
Наиболее распространенными из *оксидов азота* являются оксид азота (I)  $\text{N}_2\text{O}$ , оксид азота (II)  $\text{NO}$  и оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$ . Все три оксида – газообразные вещества. Оксид азота (I) известен под названием «веселящий газ». Получают эти газы в лабораторных условиях по следующей реакции:



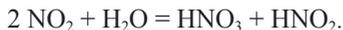
Одним из важнейших свойств оксида азота (II) является его способность легко реагировать с кислородом, образуя при контакте с воздухом оксид азота (IV)  $\text{NO}_2$ :



Оксид азота (IV) очень ядовит, имеет неприятный запах, коричнево-бурый цвет. При низких температурах диоксид азота самопроизвольно превращается в бесцветный оксид азота  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

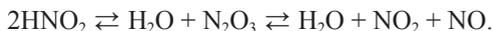


При растворении в воде оксид азота  $\text{NO}_2$  образует смесь азотной и азотистой кислот:



Азотистая кислота и её соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью: в реакциях с сильными восстановителями ( $\text{KI}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) восстанавливаются до оксида азота (II), а с сильными окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ ) окисляются до нитратов.

*Азотистая кислота* является слабой и неустойчивой и легко диспропорционирует:



*Азотная кислота* является одним из важнейших химических соединений. Безводная азотная кислота – соединение непрочное, она разлагается уже при обычных условиях с образованием диоксида азота:

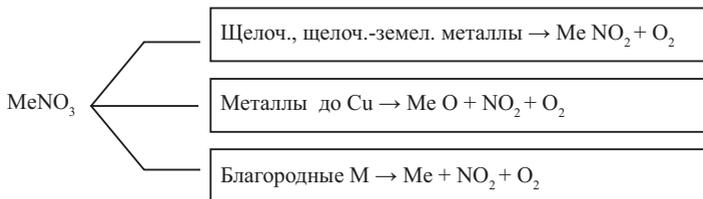


Разнообразное практическое применение находят соли азотной кислоты – нитраты. Это устойчивые, хорошо растворимые в воде соединения. *Нитраты* применяют для вскрытия минералов. Вскрытием минералов называются реакции, в которых химически инертные минералы пирролюзит  $\text{MnO}_2$ , хромит  $\text{FeO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и другие превращаются в растворимые соединения, удобные для дальнейшей переработки. Вскрытие минералов чаще всего производится их сплавлением со смесью щелочей и нитратов.

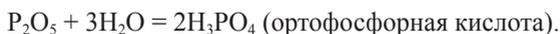
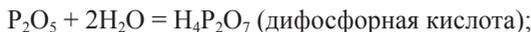
При нагревании нитратов они разлагаются, причем характер распада зависит от природы катиона:



Это можно обобщить в виде схемы:

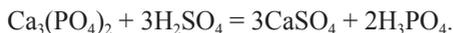


*Фосфорные кислоты* – это кислородные кислоты фосфора, отвечающие его степени окисления +5 и различающиеся между собой соотношением числа молекул фосфорного ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$ :



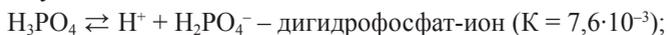
Среди соединений фосфора наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная кислота (или просто фосфорная) и её соли.

Ортофосфорную кислоту в промышленности получают действием серной кислоты на природное соединение фосфат кальция (суперфосфат):



В лабораториях для этой цели используют реакцию красного фосфора с азотной кислотой. Обнаружить фосфорную кислоту можно раствором молибдата аммония, с которым она образует комплексное соединение ярко-желтого цвета.

Безводная ортофосфорная кислота – бесцветные кристаллы. Фосфорная кислота трехосновная и диссоциирует ступенчато, в основном по 1-й ступени:



Исходя из представленных уравнений, следует, что фосфорной кислоте соответствуют три типа солей: дигидрофосфаты, гидрофосфаты, фосфаты.

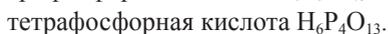
Ортофосфорная кислота – слабая, поэтому её растворимые соли (ортофосфаты щелочных металлов) гидролизуются по аниону. Но большинство фосфатов не растворяется в воде, кислотах, щелочах и агрессивных средах. Образование нерастворимых фосфатов на поверхности металлов применяется для защиты металлов от коррозии. В технике эту операцию называют фосфатированием.

Фосфорная кислота не проявляет окислительных свойств, так как соединения фосфора со степенью окисления +5 обладают наибольшей устойчивостью.

При упаривании фосфорная кислота переходит в дифосфорную (или пиррофосфорную):



Дифосфорная кислота сильнее фосфорной, она является родоначальницей целого ряда дифосфорных кислот, для которых характерно наличие нескольких атомов фосфора, связанных в линейную цепочку через кислородные мостики:

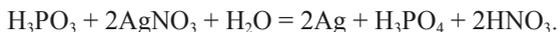


С увеличением числа атомов фосфора сила кислот возрастает. Соли фосфорных кислот называются фосфатами. Фосфат-ион легко определяется с помощью солей серебра, которые образуют с  $\text{PO}_4^{3-}$  ионами желтый осадок.

Большинство фосфатов нерастворимы в воде, гидрофосфаты и дигидрофосфаты или растворимы, или малорастворимы в воде. Все фосфаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Из кальциевых солей фосфорной кислоты наибольшей растворимостью обладает дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Гидрофосфат кальция  $\text{CaHPO}_4$  и фосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  растворимы в органических кислотах и нерастворимы в воде. Соли фосфорной кислоты могут переходить друг в друга. Например, фосфат кальция в избытке фосфорной кислоты переходит в дигидрофосфат:



Известна *фосфористая кислота*  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Это средней силы кислота, сильный восстановитель. Она способна восстанавливать малоактивные металлы из соединений:



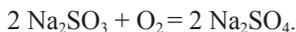
**Соединения серы.** Характерные степени окисления серы:

–2 ( $\text{H}_2\text{S}$  и сульфиды, тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в этом соединении один атом серы имеет степень окисления –2, а другой +6);

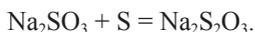
+4 ( $\text{SO}_2$ , соли  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сульфиты, особенно  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ );

+6 (серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфаты, дисерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , пероксодисерная  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ , пероксодисульфаты  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

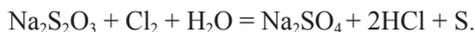
*Сернистая кислота* и ее соли являются сильными восстановителями. Растворы их при стоянии на воздухе постепенно присоединяют кислород:



Наряду с кислородом сульфиты способны присоединять также серу, переходя при этом в соли тиосерной кислоты. Приставка «тио» указывает на замещение кислорода серы:



Тиосульфат проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



*Серная кислота*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильная, двухосновная, бесцветная маслянистая жидкость. Является хорошим обезвреживающим средством и сильным окислителем.

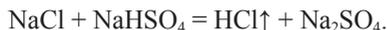
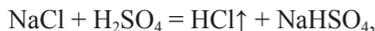
В производстве серной кислоты первой стадией является получение оксида серы (IV)  $\text{SO}_2$ , который окисляется в оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$ , для этого используют катализатор, например  $\text{V}_2\text{O}_5$  или платину. Полученный оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$  растворяют в серной кислоте, потому что его растворение в воде происходит слишком медленно.

Химическое взаимодействие серной кислоты с металлами и неметаллами описано в п. 11.3.

**Соединения галогенов.** С металлами и неметаллами галогены образуют галогениды, друг с другом – межгалогенные соединения, с водородом – галогеноводороды. С кислородом хлор, бром, йод дают оксиды, полученные косвенным путем,  $\text{F}_2$ -фториды кислорода. Все галогены (кроме фтора) образуют неустойчивые кислородсодержащие кислоты  $\text{HGO}$ ,  $\text{HGO}_2$ ,  $\text{HGO}_3$  и  $\text{HGO}_4$  (где Г – галоген); их кислотные свойства в указанном ряду усиливаются, а окислительная активность убывает.

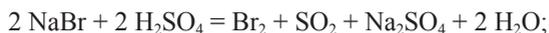
*Галогеноводороды* – очень важные соединения, в частности потому что водные растворы их, кроме фторида водорода, представляют собой сильные кислоты. Высокая растворимость в воде объясняется реакцией, приводящей к образованию галогенид-анионов и сольватированного протона.

К наиболее важному способу получения галогеноводородов относится обменная реакция галогенидной соли с сильной нелетучей кислотой:



Бромоводород, йодоводород нельзя получить по аналогичным реакциям взаимодействия с серной кислотой, так как бромид водорода и йодид водорода подвергаются окислению в присутствии серной кис-

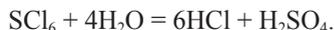
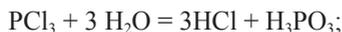
лоты при повышенных температурах, необходимых для инициирования реакций. Протекающие при этом реакции описываются уравнениями:



Различие в характере продуктов свидетельствует о том, что йод окисляется легче брома.

Наибольший интерес представляет HCl – соляная кислота. Подобно другим сильным кислотам она энергично взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, оксидами металлов и т. д. Соли ее называются хлоридами. Большинство хлоридов хорошо растворимы в воде, кроме хлоридов серебра и свинца. Ежегодное мировое потребление соляной кислоты исчисляется миллионами тонн. Широкое практическое применение находят также ее соли.

Хлориды неметаллов гидролизуются в воде с образованием кислот:



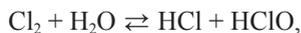
**Кислородсодержащие соединения галогенов.** Среди них наибольшее значение для практического применения имеют кислородсодержащие кислоты хлора и их соли, причем кислоты оказываются менее устойчивыми, чем их соли (табл. 11.3).

Таблица 11.3

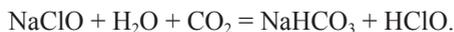
Названия кислородных кислот хлора и их солей

Кислота	Формула	Название солей	Степень окисления хлора
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты	+1
Хлористая	HClO <sub>2</sub>	Хлориты	+3
Хлорноватая	HClO <sub>3</sub>	Хлораты	+5
Хлорная	HClO <sub>4</sub>	Перхлораты	+7

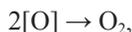
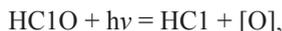
Кислоты могут быть получены растворением хлора в воде:



Кислота состава  $\text{HClO}$  в свободном состоянии не выделена. Ее называют гипохлористой (хлорноватистой) кислотой, а соли – *гипохлоритами*. Хлорноватистая кислота ( $\text{HClO}$ ) настолько слабая ( $K = 4 \cdot 10^{-8}$ ), что даже угольной кислотой вытесняется из растворов гипохлоритов:



Хлорноватистая кислота нестойка и в водном растворе распадается под действием света:

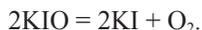


где  $[\text{O}]$  – активный атомарный кислород (моноокислород), усиливающий окислительные свойства кислоты.

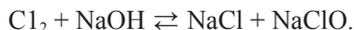
При нагревании соли галогенов (с.о. = +1) легко диспропорционируют:



или разлагаются, выделяя кислород:

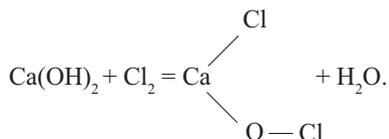


Соль хлорноватистой кислоты (гипохлорит) можно получить по реакции



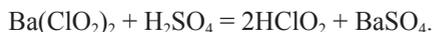
Кислоты  $\text{HClO}$  –  $\text{HBrO}$  –  $\text{HIO}$  проявляют слабые кислотные свойства, но являются сильными окислителями (более сильными, чем их соли). Сила кислот и окислительные свойства в указанном ряду уменьшаются вследствие роста радиуса атомов галогенов и ослабления ковалентной связи кислород-галоген, а относительная устойчивость возрастает.

При взаимодействии с гидроксидом кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  («гашеной известью») образуется хлорная известь  $\text{CaOCl}_2$ :



Хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот, обладает сильными окислительными свойствами и используется главным образом для дезинфекции.

Кислота  $\text{HClO}_2$  называется *хлористой*, а ее соли – *хлоритами*. Обычно ее получают действием серной кислоты на хлорит бария:



При нагревании хлорноватистой кислоты легко протекает ее разложение с образованием *хлорноватой кислоты*  $\text{HClO}_3$ :



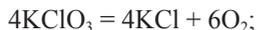
Ее соли называются *хлоратами*. Если через горячий раствор щелочи пропускать хлор, то образуется  $\text{KClO}_3$ , т. е. идет более глубокое окисление:



Хлорноватая кислота в свободном состоянии не выделена, но в отличие от  $\text{HClO}$  и  $\text{HClO}_2$  известны ее концентрированные растворы (до 40 масс.%). Она является сильной кислотой, по окислительной активности  $\text{HClO}_3$  уступает  $\text{HClO}_2$ .

Соли хлорноватой кислоты (хлораты) при нагревании плавятся ( $\text{KClO}_3$ ), а около  $400^\circ\text{C}$  начинают разлагаться, причем распад может идти по двум основным направлениям:

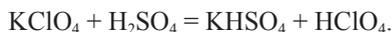
1. Реакция внутримолекулярного окисления-восстановления:



2. Реакция диспропорционирования

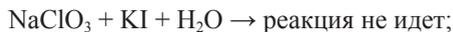
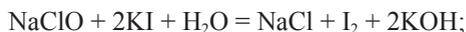


Во втором случае образуется перхлорат калия, который очень мало растворим в воде и поэтому легко отделяется от хорошо растворимого калия. Действием на перхлорат калия концентрированной серной кислоты может быть получена свободная хлорная кислота  $\text{HClO}_4$ , представляющая собой бесцветную, сильно дымящуюся на воздухе жидкость:

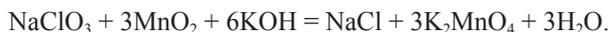


*Хлорная кислота*  $\text{HClO}_4$  – бесцветная жидкость, способная взрываться, но ее водные растворы устойчивы, она является одной из самых сильных кислот.

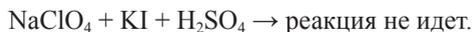
Окислительная активность ионов в ряду  $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$  уменьшается. Гипохлориты вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие в любой среде, хлораты – только в сильноокислой среде:



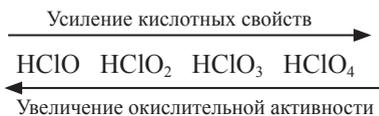
В расплавах и в щелочной среде хлораты ведут себя как сильные окислители:



Окислительная же способность иона  $\text{ClO}_4^-$  в растворах практически не проявляется:



Если сопоставить друг с другом кислородные кислоты хлора по важнейшим для них химическим свойствам – кислотности и окислительной активности – получается следующая схема:



Следовательно, кислотность изменяется противоположно окислительной активности.

$$E^\circ \text{ClO}^-/\text{Cl}^- = 0,89 \text{ В}, \quad E^\circ \text{ClO}_2^-/\text{Cl}^- = 0,78 \text{ В},$$

$$E^\circ \text{ClO}_3^-/\text{Cl}^- = 0,63 \text{ В}, \quad E^\circ \text{ClO}_4^-/\text{Cl}^- = 0,56 \text{ В}.$$

Разбавленные водные растворы  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HBrO}_4$  теряют окислительную активность, йодная кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$  – сильный окислитель, но является более слабой кислотой ( $\text{pK}_{a1} = 3,2$ ).

Кислородсодержащие соединения неметаллов в практике применяются в качестве окислителей, растворителей металлов и их соединений.

**Соединения благородных газов.** Для благородных газов известны следующие группы соединений: молекулярные ионы, соединения включения и валентные соединения.

*Соединения включения, или клатраты,* известны только в твердом состоянии. В ряду He–Rn устойчивость клатратов возрастает. Например, гидраты типа  $\text{Э}6\text{H}_2\text{O}$  образуются при высоких давлениях и низких температурах.

Так при  $0\text{ }^\circ\text{C}$  гидраты устойчивы при давлениях, приведенных в табл. 11.4.

Таблица 11.4

Условия образования гидратов состава  $\text{Э}6\text{H}_2\text{O}$ 

Гидраты	Давление, Па
$\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^5$
$\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^6$
$\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^7$
$\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^7$

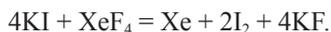
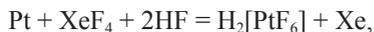
Клатратные соединения используют для разделения и хранения благородных газов. Kr и Xe получают при ректификации жидкого воздуха.

*Соединения с валентными связями*  $\text{Э(II)}$ ,  $\text{Э(IV)}$ ,  $\text{Э(VI)}$ ,  $\text{Э(VIII)}$  хорошо изучены на примере фторидов Kr и Xe, полученных при нагревании в присутствии фтора:



Химическая связь в соединениях благородных газов не может быть описана с позиций МВС, поскольку в соответствии с этим методом в образовании связи должны участвовать d-орбитали.

Тетрафторид ксенона – сильный окислитель:



При нагревании и гидролизе фториды ксенона диспропорционируют:



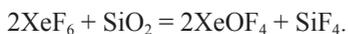


Для шестивалентного Хе известны фторид  $\text{XeF}_6$ , оксид  $\text{XeO}_3$ , оксофториды  $\text{XeOF}_4$  и  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ , гидроксид  $\text{Xe}(\text{OH})_6$ , а также комплексные ионы типа  $\text{XeO}_4^{2-}$  и  $\text{XeO}_6^{6-}$ .

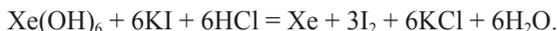
$\text{XeO}_3$  хорошо растворим в воде и образует сильную кислоту:



Гексафторид очень активен, реагирует с кварцем:

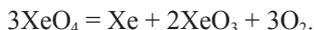


Производные Хе(VI) – сильные окислители, например:



Для Хе(VIII) известны, кроме того,  $\text{XeF}_8$ ,  $\text{XeO}_4$ ,  $\text{XeOF}_6$ ,  $\text{XeO}_6^{4-}$ .

В обычных условиях  $\text{XeO}_4$  медленно разлагается:



По мере увеличения степени окисления ксенона устойчивость бинарных и солеподобных соединений падает, а анионных комплексов возрастает.

Для криптона получены лишь  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{KrF}_4$ , неустойчивая криптоновая кислота  $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и ее соль  $\text{BaKrO}_4$ .

Гелий используется в низкотемпературных процессах для создания инертной атмосферы в лабораторных аппаратах, при сварке и в газонаполненных электрических лампах, неон – в газоразрядных трубках.

Соединения благородных газов используются в качестве сильных окислителей. В виде фторидов ксенона хранят фтор и ксенон.

## 11.5. Важнейшие соединения металлов

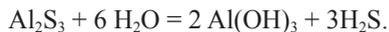
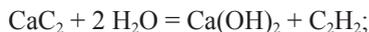
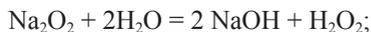
Металлы обладают выраженными восстановительными свойствами, с неметаллами – типичными окислителями – они образуют бинарные соединения (табл. 11.5).

Таблица 11.5

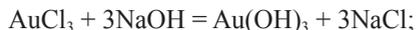
## Бинарные соединения металлов

Соединение	Состав	Соединение	Состав
Оксиды-	Na <sub>2</sub> O, BaO;	Нитриды-	Na <sub>3</sub> N, AlN
Пероксиды-	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , BaO <sub>2</sub> ;	Карбиды-	Be <sub>2</sub> C, CaC <sub>2</sub>
Галиды-	KCl, CaF <sub>2</sub> ;	Фосфиды-	Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> P
Сульфиды-	MnS, Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ;	Бориды-	AlB, Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
Гидриды-	LiH, CaH <sub>2</sub> ;	Силициды-	Mg <sub>2</sub> Si, Al <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>

Многие из них можно рассматривать как соли очень слабых кислот, которые в водных растворах полностью гидролизуются:



Наиболее характерны для металлов соединения с кислородом. Не окисляются лишь немногие металлы – золото, серебро и платиновые. Их оксиды получают косвенным путем:



Оксиды могут служить классическим примером зависимости состава и свойств соединений от положения элемента в Периодической системе – его электронной структуры.

Оксиды s-металлов, за исключением бериллия (соединения бериллия амфотерны), проявляют *основные свойства*.

Оксиды p-металлов амфотерны и реже обладают *кислотными свойствами* (исключение представляют In<sub>2</sub>O и Tl<sub>2</sub>O, проявляющие основные свойства).

Характер оксидов d-элементов зависит от степени окисления металла. Оксиды с низкой степенью окисления элемента преимущественно *основные*. При наличии кислородных вакансий некоторые из них – металлоподобные вещества с металлической проводимостью или полупроводники. Оксиды с промежуточной степенью окисления металла обладают *амфотерными свойствами*, а с высшей главным образом – *кислотными*.

При повышении степени окисления f-металла свойства оксидов изменяются от основных к амфотерным и далее к кислотным.

В пределах одного периода свойства оксидов и гидроксидов могут изменяться от основных к кислотным через амфотерные, а химическая связь от преимущественно ионной в соединениях с минимальной степенью окисления металла к типично ковалентной – с максимальной.

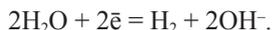
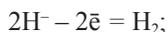
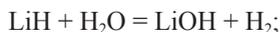
Аналогичное изменение свойств наблюдается у одного и того же металла по мере повышения степени окисления его атома. При увеличении степени окисления металла убывает радиус иона и увеличивается его поляризующее действие. В связи с этим диссоциация гидроксидов переходит от основного типа к амфотерному и далее к кислотному.

Среди соединений металлов с неметаллами особое место занимают металлоподобные вещества, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности:  $W_2C$ ,  $Ti_6O$ ,  $Fe_3C$ ,  $TiN$  и др. Они имеют переменный состав, и их часто называют бертоллидами. Они имеют «смешанную» химическую связь (металлическую, ионную, ковалентную). Относительная доля той или иной связи в разных бертоллидах может меняться в широких пределах. Образовавшиеся бертоллиды сохраняют, как правило, многие свойства исходного металла, в частности непрозрачность, довольно высокую электропроводность и металлический блеск. Но по сравнению с исходным металлом у них обычно увеличивается твердость, тугоплавкость и снижается активность. Например, карбид гафния ( $HfC$ ) с добавкой карбида титана ( $TiC$ ) плавится при  $4200\text{ }^\circ\text{C}$  и является одним из самых тугоплавких материалов.

В расплавах некоторых металлов обнаружены соединения типа *металл-металл* (интерметаллиды). Состав их не удовлетворяет привычному представлению о валентности:  $Mg_2Cu$ ,  $MgNi_2$ ,  $Cu_5Zn_8$  и др. Многие металлы образуют друг с другом несколько интерметаллидов, например  $AgZn$ ,  $AgZn_3$ ,  $Ag_5Zn_8$ . Это металлоподобные вещества с преимущественно металлическим типом связи. Среди интерметаллических соединений открыто большое количество соединений со специфическими, очень ценными свойствами. Например,  $Ni_3Fe$  и  $Ni_3Al$  обладают жаропрочностью, а  $Nb_3Sn$  (при  $18,5\text{ K}$ ) и  $V_3Ga$  (при  $16,5\text{ K}$ ) – сверхпроводимостью. Эти соединения используются для получения сильных магнитных полей. Магнит такого рода с массой, равной одному килограмму, создает магнитное поле, приблизительно равное полю двадцатитонного магнита с железным сердечником.

**Соединения s-металлов.** Гидриды s-металлов  $\text{MeH}$  и  $\text{MeH}_2$  солеподобны. Они характеризуются ионным строением кристаллической решетки и высокими температурами плавления.

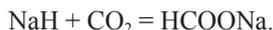
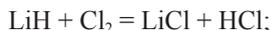
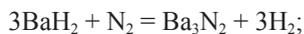
При взаимодействии с водой реакция протекает по окислительно-восстановительному механизму практически необратимо:



Отрицательный стандартный электродный потенциал системы  $E_{\text{H}_2/2\text{H}^-}^\circ = -2,23$  В указывает на большую склонность гидрид-иона отдавать электрон, что делает гидриды хорошими восстановителями.

Гидриды бериллия и магния имеют переходный характер между ионными и ковалентными, и в твердом состоянии у них полимерное строение.

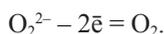
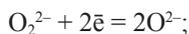
Все солеобразные гидриды обладают высокой реакционной способностью:



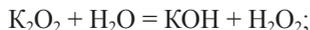
**Пероксиды** щелочных металлов  $\text{Me}_2\text{O}_2$  образуются при сжигании в атмосфере кислорода. Только литий при обычных условиях сгорает в кислороде до  $\text{Li}_2\text{O}$ . Начиная с калия, наряду с  $\text{Me}_2\text{O}_2$  образуются *надпероксиды*  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{CsO}_2$  (молекулярные ионы  $\text{O}_2^-$ ).

Для щелочноземельных металлов пероксиды получают труднее, чем для щелочных элементов.

Пероксиды проявляют окислительно-восстановительную двойственность за счет пероксид-иона  $\text{O}_2^{2-}$ :



Окислительные свойства пероксидов выражены сильнее, чем восстановительные. Пероксиды подвергаются гидролизу, надпероксиды как сильные окислители легко разлагаются разбавленными кислотами и водой с выделением кислорода:



Реакция  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$  используется для получения кислорода в подводных лодках и космических кораблях.

*Оксиды s-элементов* имеют основной характер, что подтверждается характером их взаимодействия с кислотными оксидами:



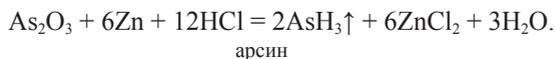
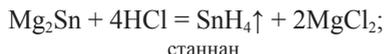
Исключение составляет BeO – он амфотерен:



*Гидроксиды s-элементов* получают при взаимодействии оксидов с водой. Большой ионный радиус s-элементов (см. табл. 11.2) делает их гидроксиды сильными основаниями, а увеличение радиуса в группе сверху вниз приводит к усилению основного характера гидроксидов в рядах от Li к Cs и от Be к Ba.

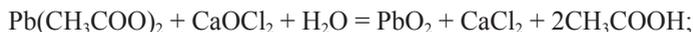
**Соединения p-металлов.** В отличие от s-элементов p-элементы поливалентны. Низшие степени окисления проявляются за счет незаполненных p-электронов, высшие – за счет s- и p-электронов (равны номеру группы). По мере перехода сверху вниз в группах возрастает разница энергий s- и p-подуровней, поэтому устойчивость низкой с.о. (равной числу p-электронов) увеличивается. Так, в подгруппе IVA (Ge → Sn → Pb) стабильность соединений со степенью окисления +4 уменьшается, со степенью окисления +2 возрастает.

*Гидриды* известны для всех p-металлов:  $(\text{AlH}_3)_n$ ,  $(\text{GaH}_3)_n$ ,  $(\text{InH}_3)_n$ ,  $(\text{TlH}_3)_n$ . Это полимерные твёрдые соединения, обладающие амфотерными свойствами. Гидриды  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$  – неустойчивые ядовитые газы;  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  и  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  – жидкости. Получают гидриды, как правило, косвенным путём:



Устойчивость гидридов сверху вниз по подгруппам уменьшается ( $\text{BiH}_3$  и  $\text{PbH}_4$  в свободном состоянии не выделены), это вызвано уменьшением доли ковалентности связи Ме-Н. Гидриды проявляют восстановительные свойства, которые в подгруппах ( $\text{GeH}_4 - \text{SnH}_4 - \text{PbH}_4$ ) усиливаются.

Оксиды образуют все р-металлы. При сгорании некоторых р-металлов в кислороде образуются высшие оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), в ряде случаев низшие ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Нередко для получения оксидов используют косвенные методы:

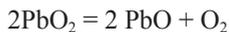


Аномальными свойствами обладает оксид  $\text{Tl}_2\text{O}$ , при растворении его в воде образуется щёлочь  $\text{TlOH}$ . В целом оксиды р-металлов – нерастворимые в воде, амфотерные по свойствам соединения (за исключением основных  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Типично амфотерный оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для элементов одной подгруппы с ростом порядкового номера амфотерные свойства оксидов ослабевают, усиливаются основные ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{Tl}_2\text{O}_3$ ). В большей мере это характерно для низших оксидов ( $\text{GeO} - \text{SnO} - \text{PbO}$ ). Высшие оксиды являются кислотообразующими, поэтому легче растворяются в щелочах.



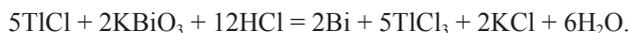
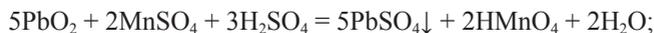
Высшие оксиды р-элементов 6-го периода, как правило, неустойчивы, являются сильнейшими окислителями в отличие от низших оксидов ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{GeO}$ ), проявляющих восстановительные свойства.



← увеличение восстановительных свойств

увеличение окислительных свойств →

Так, соединения  $\text{Pb}$  (+4) – сильнейшие окислители, особенно в кислой среде, соединения  $\text{Tl}$  (+1) – восстановители:



Для свинца известны смешанные оксиды состава  $Pb_2O_3$  и  $Pb_3O_4$  (свинцовый сурик). Амфотерному оксиду  $PbO_2$  соответствуют две кислоты: метасвинцовая  $H_2PbO_3$  и ортосвинцовая  $H_4PbO_4$ . Последняя в свободном виде не существует. Устойчивы соли этих кислот, называемые мета- и орто- плумбатами. Смешанные оксиды можно представить в виде указанных солей:

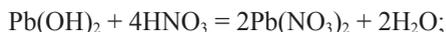


Возможность этого подтверждает обменная реакция с разбавленной азотной кислотой:



*Гидроксиды р-металлов* – малорастворимые соединения. Все они амфотерны (кроме  $TiOH$  и  $Bi(OH)_3$ ), причём усиление основных свойств наблюдается с увеличением размеров атомов.

Обладая амфотерностью, гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах:



тетрагидроксостаннат(IV) калия



тетрагидроксогерманат(IV) натрия

Таким образом, в гидроксиде  $\text{Э}(\text{OH})_2$  преобладают основные свойства, в гидроксиде  $\text{Э}(\text{OH})_4$  – кислотные.

Гидроксиды р-металлов легко теряют воду за исключением  $TiOH$ , устойчивого до  $100^\circ\text{C}$ .  $TiOH$  является сильным основанием, хорошо растворимым в воде.

Высшим оксидам соответствуют очень слабые, малорастворимые кислоты переменного состава  $MeO_2 \cdot nH_2O$  или  $Me_2O_5 \cdot nH_2O$ .

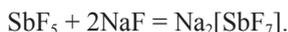
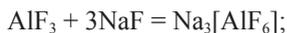
Выделить германиевую  $H_2GeO_3$ , оловянную  $H_2SnO_3$  и свинцовую кислоты очень трудно. Кислоты получают в результате реакций:



При их получении образуются коллоидные растворы, переходящие в белые студенистые осадки переменного состава  $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

*Галиды* р-металлов состава  $\text{Me}\Gamma_3$ ,  $\text{Me}\Gamma_2$  и  $\text{Me}\Gamma$  (Tl) – солеобразные соединения; последнее – типично ионное, первые – сохраняют значительную долю ковалентности (известен димер  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ). Молекулы высших галогенидов ( $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) ковалентны.

Галиды р-металлов обладают кислотными свойствами и образуют с галогенидами щелочных металлов комплексные соединения:



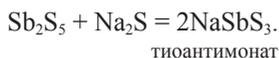
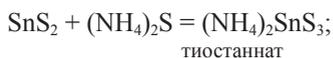
При растворении в воде галогениды этих металлов гидролизуются, причём чем выше степень окисления элемента, тем больше степень гидролиза вследствие усиления кислотных свойств. Для элементов Sb и Bi характерно образование малорастворимых оксосолей ( $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiONO}_3$ ).



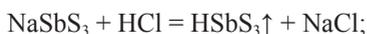
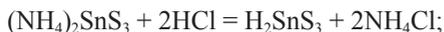
Следует отметить, что  $\text{PbF}_4$ , и  $\text{PbCl}_4$  крайне неустойчивы.

*Сульфиды* р-металлов – нерастворимые в воде соединения, близкие по кислотно-основным свойствам к соответствующим оксидам.

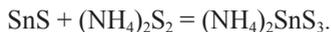
Высшие сульфиды проявляют преимущественно кислотные свойства, поэтому легко растворяются в основных сульфидах, образуя тиосоли:



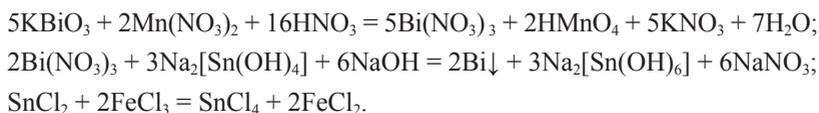
Тиосоли устойчивы, но соответствующие им тиокислоты в момент получения разлагаются:



Низшие сульфиды проявляют в большей степени основные свойства. Являясь сильными восстановителями, они окисляются полисульфидами:



Таким образом, соединения Tl (+3), Pb (+4), Bi (+5) проявляют сильно выраженные окислительные свойства, а соединения Tl (+1), Ge (+2), Sn (+2), Sb (+3) – восстановительные:



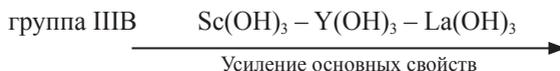
**Соединения d-металлов.** Оксиды и гидроксиды d-металлов проявляют кислотно-основные свойства в зависимости от ионного радиуса и заряда центрального иона (табл. 11.6).

С ростом степени окисления элемента, образующего оксид, кислотные свойства усиливаются:

MoO	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>
MnO	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub> и Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Основные	Амфотерные	Кислотные

  
 Усиление кислотных свойств

Для d-элементов в одинаковой степени окисления характер оксидов и гидроксидов зависит от радиуса атома. Так, в пределах одной подгруппы происходит увеличение основных свойств:



Некоторые гидроксиды d-элементов подгрупп IVB, VB, VB во всех возможных степенях окисления проявляют амфотерные свойства:



Таблица 11.6

Зависимость свойств соединений d-металлов от степени окисления

Степень окисления		Тип связи	Свойства		Примеры
			кислотно-основные	окислительно-восстановительные	
качественная	количественная				
Низшая	+1, +2	Ионная	Основные	Восстановительные	$\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$ $\text{V}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$
Промежуточная	+3, +4	Ковалентная Полярная	Амфотерные	Двойственные	$\text{V}^{4+}$ , $\text{Mo}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$
	+4, +5, +6, +7, +8		Кислотные	Окислительные	$\text{V}^{5+}$ , $\text{Mo}^{6+}$ , $\text{Mn}^{7+}$ , $\text{Cr}^{6+}$ , $\text{Fe}^{6+}$

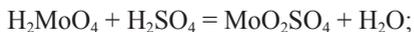
В периоде кислотные свойства гидроксидов в высшей степени окисления d-металла усиливаются:



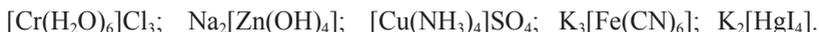
Железная кислота  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  в свободном виде не выделена, *соли-ферраты* устойчивы и являются сильнейшими окислителями.

В ряду гидроксидов VIB-группы с общей формулой  $\text{H}_2\text{ЭO}_4$  сила кислот уменьшается. Так,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  – кислота средней силы,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  – амфотерные гидроксиды, способные образовывать оксокатионы.

Особенностью d-металлов IVB–VIB групп является склонность к образованию оксосолей. В зависимости от концентрации солей и значений pH раствора образуются оксокатионы различного состава:  $\text{TiO}^{2+}$  (титанил),  $\text{VO}^{2+}$  (ванадил),  $\text{VO}_2^+$  (диоксованадил),  $\text{MoO}_2^{2+}$  (молибденил). Эти ионы образуют многочисленные соли, которые обычно получают при взаимодействии оксидов или гидроксидов с сильными кислотами:



*Комплексные соединения d-металлов* – это, например,



Максимум способности к комплексообразованию приходится на d-элементы IB, IIB и VIIB групп – Fe, Co, Ni, Pt, Cu, Ag, Zn и др. Их комплексные соединения, как правило, окрашены и часто парамагнитны, причем устойчивость комплексных ионов d-элементов сильно зависит как от количества электронов на d-подуровне, так и от воздействия на них поля окружающих лигандов.

Нестехиометрические соединения или *бертоллиды* – это металлоподобные вещества с высокой твердостью, электропроводностью, тугоплавкостью и устойчивостью к коррозии. Это соединения с неметаллами  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , C, не подчиняющиеся классическим представлениям о валентности:  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{VN}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{NbN}_{0,38-1,2}$  и др. Некоторые из них при низких температурах обладают сверхпроводимостью (VN, NbN, WC, MoC и др.). Хрупкие металлоподобные гидриды Ti, Zr, Hf ( $\text{ЭH}_2$ ) используются для нанесения металлов на поверхности готовых изделий.

Элементы IVB, VB подгрупп и частично VIIB (элементы семейства железа, а также палладий и платина) образуют гидриды внедрения, в которых атомы водорода находятся между атомами металлической решетки. Исключение составляет Pd, для которого известно соединение Pd<sub>4</sub>H<sub>3</sub>. Металлы с заполненным d-подуровнем (Cu, Ag, Zn, Cd) с водородом не взаимодействуют.

Все рассмотренные соединения d-металлов находят широкое применение в технике как конструкционные и абразивные материалы (сплавы типа «победит»), катализаторы и сверхпроводники (NbC, TaN, MoC, NbN, WC). Обработка поверхности металла метаном, борводородами, аммиаком, позволяющая создать карбидный, боридный или нитридный слой, повышает коррозионную стойкость и механическую прочность изделия.

## Контрольные вопросы и упражнения

1. Укажите характерные признаки металлов и неметаллов с точки зрения строения атома.
2. Приведите примеры соединений неметаллов, способных проявлять восстановительные свойства.
3. Определите и объясните изменение окислительно-восстановительных свойств соединений в ряду: H<sub>2</sub>S – H<sub>2</sub>Se – H<sub>2</sub>Te; HCl – HBr – HI.
4. Сравните окислительные свойства концентрированных серной и азотной кислот. Приведите примеры соответствующих реакций.
5. Приведите примеры лабораторных способов получения галогенов (хлора, брома, иода).
6. Сравните окислительную активность хлора, кислорода при их взаимодействии с сульфидом свинца (II). Воспользуйтесь ОВП, напишите соответствующие уравнения реакций.
7. Приведите примеры реакций термического разложения нитратов для металлов разной активности. Объясните различие продуктов.
8. Дайте характеристику аммиака и его производных, комплексных соединений с ним.
9. Перечислите и дайте названия возможных оксидов, кислот фосфора и их солей.

10. Свободный фосфор может быть получен в электропечи по реакции  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SiO}_2 + \text{C} = \text{P} + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}$ . Уравняйте реакцию и определите, сколько  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  необходимо для получения 155 кг фосфора.

11. Теплота сгорания графита, алмаза и аморфного угля ( $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ), соответственно, равна  $-393,9$ ;  $-396,9$ ;  $-402,2$  кДж/моль. Какое из рассмотренных видоизменений углерода является термически наиболее стабильным?

12. Кремний, его оксид и кислоты. С помощью каких химических реакций можно осуществить превращения  $\text{Si} - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Si}$ ?

13. Запишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионной формах следующих соединений:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{NaHSiO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

14. Как изменяются сила кислот и окислительные свойства? Почему?

а)  $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ ;

б)  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ .

15. Объясните изменение гидролиземости солей:

а)  $\text{KClO} - \text{KClO}_2 - \text{KClO}_3 - \text{KClO}_4$ ;

б)  $\text{KClO} - \text{KBrO} - \text{KIO}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем учебном пособии авторы попытались найти наиболее доступные формы изложения достаточно сложного материала по основным темам дисциплины. В каждой из одиннадцати глав пособия в доступной форме представлен теоретический материал, даются контрольные вопросы для проверки знаний и упражнения для самостоятельной работы.

Последовательность тем пособия вполне логична. Вначале рассмотрены базовые вопросы химии, такие как строение атома и периодичность изменения свойств элементов и их соединений, затем основные термодинамические и кинетические закономерности протекания химических процессов, свойства растворов электролитов, окислительно-восстановительные, в том числе электрохимические процессы. В пособие также включены краткие теоретические сведения по комплексным соединениям, свойствам металлов и неметаллов.

Учебное пособие построено таким образом, чтобы студент самостоятельно мог разобраться в терминах, понятиях и теоретических вопросах. Авторы полагают, что такое изложение и расположение материала будет способствовать его лучшему усвоению.

Авторы надеются, что рассмотренные в учебном пособии теоретические вопросы и демонстрируемые примеры применения теории химии при решении задач в контексте профессиональной деятельности позволят студентам лучше усваивать материал профессиональных дисциплин на старших курсах.

Учебное пособие предназначено главным образом для студентов вузов не химических специальностей. Оно может также быть полезным преподавателям химии средних и среднеспециальных образовательных учреждений.

Авторы будут благодарны читателям за замечания и предложения как по улучшению содержания учебного пособия, так и по форме изложения материала.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. для бакалавров / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попова, А. В. Бабкова. – 18-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во «Юрайт», 2013. – 898 с.

2. Коржуков, Н. Г. Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для вузов / Н. Г. Коржуков ; под ред. В. И. Деляна. – М. : МИСИС ; ИНФРА-М, 2004. – 512 с.

3. Тамм, М. Е. Неорганическая химия : в 3 т. / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков ; под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии : учеб. для студентов высш. учеб. заведений. – М. : Академия, 2004. – 240 с.

4. Вострикова, Н. М. Химия металлов : учеб. пособие / Н. М. Вострикова, Г. А. Королева. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 228 с.

5. Химия : практикум [Электронный ресурс] / Н. М. Вострикова, Е. А. Салькова, Г. А. Королева [и др.] ; разработ. : Центр обучающих систем ИнТК СФУ. – Версия 1.0. – Электрон. дан. (2 Мб). – Красноярск : СФУ, 2011. – 221 с.

6. Вострикова, Н. М. Химия : сборник практико-ориентированных задач и тестовых заданий / Н. М. Вострикова, Н. В. Марченко, Н. П. Безрукова. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2015. – 170 с.

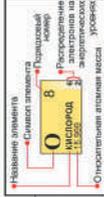
7. Никольский, А. Б. Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во «Юрайт», 2019. – 507 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

		ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
Периоды	Ряды	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
1	1	H водород																	He гелий
2	2	Li литий	Be бериллий			B бор	C углерод	N азот	O кислород	F фтор									Ne неон
3	3	Na натрий	Mg магний	Al алюминий	Si кремний	P фосфор	S сера	Cl хлор											Ar аргон
4	4	K калий	Ca кальций	Sc скандий	Ti титан	V ванадий	Cr хром	Mn марганец	Fe железо	Co кобальт	Ni никель								Kr кrypton
5	5	Rb рубидий	Sr стронций	Y иттрий	Zr цирконий	Nb ниобий	Mo молибден	Tc технеций											Xe ксенон
6	6	Cs цезий	Ba барий	La лантаноиды	Hf hafний	Ta тантал	W вольфрам	Re рений											Rn радон
7	7	Fr франций	Ra радий	Ac актиноиды	Pb свинец	Bi висмут	Po полоний	At астат											
		Высшие окислы	RO	RO	RO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub>	RO <sub>3</sub>										
		Вещице водородные соединения	RH <sub>4</sub>	RH <sub>4</sub>	RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>2</sub>										
		67 La	69 Ce	71 Pr	73 Nd	75 Pm	77 Sm	79 Eu	81 Gd	83 Tb	85 Dy	87 Ho	89 Er	91 Tm	93 Yb	95 Lu	97 Hf	99 Ta	101 W
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg



## Приложение 2

### Таблица названий кислот и кислотных остатков

Кислоты		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
HF	Фтороводородная, плавиковая	F <sup>-</sup>	Фторид
HCl	Хлороводородная	Cl <sup>-</sup>	Хлорид
HBr	Бромоводородная	Br <sup>-</sup>	Бромид
HI	Йодоводородная	I <sup>-</sup>	Йодид
H <sub>2</sub> S	Сероводородная	S <sup>2-</sup>	Сульфид
HCN	Циановодородная	CN <sup>-</sup>	Цианид
HNO <sub>3</sub>	Азотная	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат
HNO <sub>2</sub>	Азотистая	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитрит
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ортофосфорная	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Фосфат
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	Мышьяковая	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Арсенат
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Серная	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сульфат
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Сернистая	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Сульфит
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Угльная	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Карбонат
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Кремниевая	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Силикат
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Хромовая	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Хромат
HMnO <sub>4</sub>	Марганцовая	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перманганат
HClO	Хлорноватистая	ClO <sup>-</sup>	Гипохлорит
HClO <sub>2</sub>	Хлористая	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Хлорит
HClO <sub>3</sub>	Хлорноватая	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Хлорат
HClO <sub>4</sub>	Хлорная	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Перхлорат

### Приложение 3

**Таблица растворимости некоторых веществ в воде**

Ионы	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
F <sup>-</sup>	р	р	р	р	м	н	н	р	р	р	м	м	м	р	н	м	н	н	н	р
Cl <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	–	р
Br <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	–	р
I <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	н	р	н	–	м
OH <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	м	м	н	н	н	н	н	н	–	–	–	н	н	н	н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	–
S <sup>2-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	–	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	–	–	р	р	н	н	н	–	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	р	р	р	р	н	м	р	р	р	р	р	р	р	м	м	р	р	н	р	р
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	н	–	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–	–	н	н	–	н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	–	р	р	р	н	н	н	–	–	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–
HCOO <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р

Примечание: р – растворимое; н – нерастворимое; м – малорастворимое.

## Приложение 4

### Произведение растворимости малорастворимых в воде веществ при 25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
BaCO <sub>3</sub>	$8 \times 10^{-9}$	CoCO <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-12}$	Se(OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-28}$
BaSO <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,8 \times 10^{-16}$	SrSO <sub>4</sub>	$2,8 \times 10^{-7}$
BaCrO <sub>4</sub>	$2,3 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-38}$	TeCl	$1,5 \times 10^{-4}$
Be(OH) <sub>2</sub>	$2,7 \times 10^{-10}$	FeS	$4 \times 10^{-19}$	PbCrO <sub>4</sub>	$2,8 \times 10^{-13}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \times 10^{-9}$	CuS	$4 \times 10^{-38}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \times 10^{-9}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,6 \times 10^{-9}$	LiCO <sub>3</sub>	$1,7 \times 10^{-3}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \times 10^{-6}$
CaCrO <sub>4</sub>	$7,1 \times 10^{-11}$	MgCrO <sub>4</sub>	$1,2 \times 10^{-3}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \times 10^{-5}$
CaSO <sub>4</sub>	$6,1 \times 10^{-5}$	MgCO <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-5}$	PbCO <sub>3</sub>	$1,5 \times 10^{-13}$
Co(OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-21}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$3,2 \times 10^{-11}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,8 \times 10^{-8}$
Co(OH) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-16}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$1,6 \times 10^{-14}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-17}$

Примечания:

1. Ряд активности металлов:

K Ba Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Bi Cu Hg Ag Pt Au.

2. ПР – произведение.

## Приложение 5

### Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Элемент	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В	Элемент	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В
As	$\text{AsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,54	Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,02
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,09	K	$\text{K} + e = \text{K}$	-2,92
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,59	Ba	$\text{Ba}^{+2} + 2e = \text{Ba}$	-2,90
	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+1,61	Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e = \text{Ca}$	-2,87
Bi	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e = \text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,80	Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,71
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,39	Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e = \text{Mg}$	-2,34
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,88	Al	$\text{Al}^{+3} + 3e = \text{Al}$	-1,67
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,47	Ti	$\text{Ti}^{+2} + 2e = \text{Ti}$	-1,63
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0,63	V	$\text{V}^{+2} + 2e = \text{V}$	-1,20
	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,56	Mn	$\text{Mn}^{+2} + 2e = \text{Mn}$	-1,05
	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,38	Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e = \text{Zn}$	-0,76
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,50			
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e = \text{Cr}$	-0,71
	$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,47	Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e = \text{Fe}$	-0,44
F	$\text{F}_2 + 2e = 2\text{F}^-$	+2,87	Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e = \text{Cd}$	-0,40
I	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,53	Co	$\text{Co}^{+2} + 2e = \text{Co}$	-0,28
	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	-0,26	Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e = \text{Ni}$	-0,25
	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99			
Mn	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,58	Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,50	Fe	$\text{Fe}^{+3} + 3e = \text{Fe}$	-0,04
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60	H	$2\text{H}^+ + 2e = \text{FH}_2$	0,00
	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56	Sb	$\text{Sb}^{+3} + 3e = \text{Sb}$	+0,20
N	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87	Bi	$\text{Bi}^{+3} + 3e = \text{Bi}$	+0,23
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14	Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e = \text{Cu}$	+0,34
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80	Fe	$\text{Fe}^{+3} + e = \text{Fe}^{+2}$	+0,77

Приложения

Элемент	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В	Элемент	Уравнение реакции	$E^\circ$ , В
О	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1,23	Hg	$Hg_2^{+2} + 2e = 2Hg$	+0,79
	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0,68	Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,80
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1,77	Pd	$Pd^{+2} + 2e = Pd$	+0,83
Pb	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,43	Hg	$Hg_2^{+2} + 2e = 2Hg$	+0,85
S	$S + 2e = S^{2-}$	-0,48	Pt	$Pt^{+2} + 2e = Pt$	+1,20
	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e = H_2S + 4H_2O$	+0,31	Au	$Au^{+3} + 3e = Au$	+1,42
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,90	Pb	$Pb^{+4} + 2e = Pb^{+2}$	+1,80
	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	+0,36	Co	$Co^{+3} + e = Co^{+2}$	+1,81

Учебное издание

**Вострикова** Наталья Михайловна  
**Дубова** Ирина Владимировна  
**Королева** Галина Анатольевна

# **ХИМИЯ**

Учебное пособие

Редактор *Л. Ф. Калашник*  
Компьютерная верстка *О. А. Кравченко*

Подписано в печать 24.02.2021. Печать плоская. Формат 60×84/16  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 14,1. Тираж 100 экз. Заказ № 12173

Библиотечно-издательский комплекс  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а  
Тел. (391) 206-26-16; <http://bik.sfu-kras.ru>  
E-mail: [publishing\\_house@sfu-kras.ru](mailto:publishing_house@sfu-kras.ru)