

Учреждение образования Гомельский государственный университет  
имени Франциска Скорины»  
Факультет биологический  
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО  
Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Н. И. Дроздова

\_\_\_\_\_ 2024

СОГЛАСОВАНО  
Декан факультета

\_\_\_\_\_ Н.А. Лебедев

\_\_\_\_\_ 2024

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС  
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ  
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
для направления специальности  
6-05-0511-01 «Биология»  
**ЧАСТЬ I**

Составители:

А. В. Хаданович доцент кафедры химии, к. х. н., доцент

Рассмотрено на заседании  
кафедры химии  
22.03.2024 г., протокол № 8.

Рассмотрено и утверждено  
на заседании научно-методического совета  
27.03.2024 г., протокол № 8.

Гомель, 2024

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Неорганическая химия» для направления специальности 6-05-0511-01 «Биология» (часть I) представляет собой комплекс систематизированных учебных, методических и вспомогательных материалов, предназначенных для использования в образовательном процессе.

Основная задача ЭУМК – способствовать систематическому изучению студентами основных разделов химии, основных закономерностей химических реакций, кинетики химических процессов, химического равновесия, процессов растворения и свойств растворов, реакций обмена, гидролиза, окислительно-восстановительных, комплексообразования. освоение студентами приемов лабораторного эксперимента.

Целью электронного учебно-методического комплекса является оказание помощи студентам в усвоении представлений о теоретических основах и практическом применении тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов.

ЭУМК способствует овладению основными понятиями и законами химии, изучению основных классов неорганических соединений; формированию представлений о связи реакционной способности молекул с их строением; изучению закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формированию представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ; в применении законов химии комплексных соединений при решении конкретных теоретических и практических задач.

Организация изучения дисциплины «Неорганическая химия» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

ЭУМК направлен на оказание помощи студентам в ознакомлении с приемами применения изученных законов и понятий в практической деятельности; установлении количественного состава веществ; проведении численных расчетов равновесий с участием различных типов реакций; обращении с оборудованием, химическими веществами.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестр – 1. Форма отчетности – экзамен 1 семестр.

Форма обучения – заочная, курс 1, семестры – 1, 2. Форма отчетности – экзамен 2 семестр.

<b>Содержание</b>	
1 Теоретический раздел.....	5
1.1 Перечень теоретических работ.....	5
Лекция 1: Основные стехиометрические законы.....	5
Лекция 2: Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений.....	8
Лекция 3: Развитие представлений о строении атома.....	15
Лекция 4: Периодическая система элементов и электронная структура атомов.....	23
Лекция 5: Природа химической связи и строение химических соединений.....	35
Лекция 6: Химическая связь. Метод молекулярных орбиталей.....	42
Лекция 7: Элементы химической термодинамики.....	48
Лекция 8: Энергетика и направление химических реакций.....	53
Лекция 9: Скорость химических реакций.....	59
Лекция 10: Химическое равновесие.....	64
Лекция 11: Растворы.....	71
Лекция 12: Теория электролитической диссоциации.....	75
Лекция 13: Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.....	85
Лекция 14: Реакции с переносом электронов или окислительно-восстановительные реакции.....	96
Лекция 15: Комплексные соединения. Природа химической связи химических соединений.....	101
Лекция 16: Природа химической связи и изомерия в комплексных соединениях.....	104
2 Практический раздел.....	117
2.1 Перечень лабораторных работ.....	117
Лабораторная работа №1. Скорость химических реакций.....	117
Лабораторная работа №2. Приготовление растворов и растворимость.....	119
Лабораторная работа № 3. Теория электролитической диссоциации.....	123
Лабораторная работа № 4. Гидролиз солей.....	125
Лабораторная работа № 5. Окислительные и восстановительные свойства пероксидов.....	127

Лабораторная работа № 6. Электрохимические процессы.....	128
Лабораторная работа №7. Основные положения координационной теории.....	131
2.2 Задания к лабораторным работам.....	132
Задания к лабораторной работе № 1.....	132
Задания к лабораторной работе №2.....	133
Задания к лабораторной работе №3.....	135
Задания к лабораторной работе №4.....	136
Задания к лабораторной работе №5.....	138
Задания к лабораторной работе №6.....	141
Задания к лабораторной работе №7.....	143
3 Контроль знаний.....	146
3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия».....	146
3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине.....	149
3.3 Критерии оценок по дисциплине.....	152
4 Вспомогательный раздел.....	155
4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия».....	155
4.2 Перечень рекомендованной литературы.....	165

# 1 Теоретический раздел

## 1.1 Перечень теоретических работ

### Лекция 1: Основные стехиометрические законы

1. Закон сохранения массы веществ в химических реакциях
2. Газовые химические законы
3. Закон эквивалентов

**Закон сохранения массы.** В химических процессах проявляется частый случай закона сохранения материи – закон сохранения массы, который был открыт М. В. Ломоносовым (1748). В современном виде этот закон формулируется следующим образом: общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступивших в реакцию, т. е.

$$m_{\text{исх. в-в}} = m_{\text{продуктов}} \quad (1.1)$$

Это объясняется тем, что в ходе химического процесса общее число атомов (как входивших в состав исходных веществ, так и входивших в состав продуктов реакции) не изменяется, т. е. соблюдается закон сохранения массы. Из этого исходят при составлении химических уравнений.

**Закон газового состояния.** Зависимость объема газа от его давления при постоянной температуре (т. е. в изотермических условиях) была показана еще в 1662 г. в законе Р. Бойля и Э. Мариотта:

$$pV = \text{const} \text{ или } V = \frac{\text{const}}{p}. \quad (1.2)$$

Закон Ж. Шарля и Ж. Гей-Люссака (1802) вскрывает зависимость объема газа от его температуры при постоянном давлении (т. е. в изобарных условиях):

$$V = \frac{V_0 T}{T_0}, \quad (1.3)$$

где  $T$  — абсолютная температура газа, а  $V_0$  — объем газа при  $T_0 = 273,15 \text{ К}$  или  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зависимость объема газа от количества вещества можно найти из закона Авогадро (1811): **в равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.**

Из закона Авогадро вытекают по меньшей мере три вывода, используемых для количественных расчетов.

Первый вывод: один моль вещества в любом состоянии содержит одинаковое число молекул (или атомов), равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Это число называется постоянной Авогадро  $N_A$ . Отсюда и в понятие «моль», как единицу меры количества материи, вкладывают следующее содержание: моль — количество материи, содержащее столько

структурных единиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12 ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

Так как один моль газа содержит одинаковое число молекул, различные газы при одном и том же количестве вещества должны занимать одинаковый объем. Отсюда вытекает второй вывод: один моль любого газа при одинаковых условиях занимает определенный объем (молярный), который при нормальных условиях ( $p_0 = 101\,325$  Па и  $T_0 = 273,15$  К) составляет 22,414 л, или  $\sim 22,4$  л.

Очевидно, что масса газа, занимающего определенный объем, состоит из масс всех его молекул, содержащихся в этом объеме. Отсюда следует третий вывод: массы различных газов  $X$  и  $Y$ , занимающих одинаковые объемы, относятся между собой как их молярные массы:

$$m(X) : m(Y) = M(X) : M(Y) \text{ при } V_X = V_Y \quad (1.4)$$

Отношение двух газов, занимающих равные объемы, при одинаковых условиях называется относительной плотностью первого газа ко второму:  $m(X) : m(Y) = D$ . В свою очередь,  $D = M(X) : M(Y)$ . Таким образом, можно рассчитать молярную массу газа, зная его относительную плотность и молярную массу второго газа.

Обычно плотность газа определяют по отношению к водороду ( $D_{H_2}$ ), молярная масса которого равна 2,0158 г/моль, или  $\sim 2$  г/моль. Молярная масса газа будет равна:  $M(X) = 2D_{H_2}$ . Следовательно,  $M(X)/2$ .

Иногда плотность газа определяют по отношению к воздуху ( $D_{\text{возд}}$ ), молярная масса которого, как усредненная величина от  $M(N_2)$  и  $M(O_2)$ , близка к 29 г/моль. Тогда молярная масса газа выражается:  $M(X) = 29D_{\text{возд}}$ , а  $D_{\text{возд}} = M(X)/29$ .

Закон Авогадро дал объяснение правилу, сформулированному Гей-Люссаком (1808): объемы газов, участвующих в реакции, относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты.

При нахождении отношения только объемов газов получается математическое выражение закона Гей-Люссака:

$$V_B : V_D = b : d. \quad (1.5)$$

На основании законов Бойля–Мариотта, Шарля–Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро выводится объединенный закон газового состояния, выражением которого является уравнение состояния идеального газа:

$$pV/T = p_0V_0/T_0. \quad (1.6)$$

уравнение Клайперона–Менделеева (1874):

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad (1.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  
 $m$  – масса вещества, г;

$T$  – температура газа, К;  
 $P$  – давление газа, атм;  
 $V$  – объем газа, л;  
 $M$  – молярная масса, г/моль.

**Молярные массы эквивалентов. Закон эквивалентов.** Эквивалент – это условная частица вещества (часть молекулы, атома, иона), которая равноценна по химическому действию одному иону водорода  $H^+$  или одному электрону.

Число, показывающее, какая часть моля элемента или вещества  $X$  эквивалентна 1 моль атомарного водорода, называется фактором эквивалентности. Это безразмерная величина, обозначаемая  $f_{\text{экв}}(X)$ . Для элемента  $X$  в его соединении  $f_{\text{экв}}(X) = 1 : |\text{с. о.}|$ . Так, для фосфора в приведенных соединениях  $f_{\text{экв}}(P) = 1 : 3$  и  $1 : 5$ . Отсюда эквивалентная масса элемента  $X$  — масса 1 моль эквивалента элемента — равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу элемента:

$$\mathcal{E}(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X). \quad (1.8)$$

Эквивалентную массу вещества  $X$  называют молярной массой эквивалента этого вещества и обозначают  $M(f_{\text{экв}}(X)X)$ .

Эквивалентные массы веществ определяют для каждой конкретной реакции. Химические реакции по изменению степеней окисления элементов можно разделить на две группы:

- реакции, в ходе которых изменяется степень окисления некоторых элементов, образующих вещества;
- реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов, образующих вещества.

Реакции ионного обмена – происходят за счет перегруппировки ионов (сохраняющих свой заряд), приводящей к образованию новых веществ.

Баланс веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, определяется числом электронов, теряемых частицей восстановителя и присоединяемых частицей окислителя. Фактор эквивалентности вещества  $X$ , участвующего в окислительно-восстановительном процессе, меньше единицы во столько раз, сколько электронов ( $N_e$ ) теряет или присоединяет одна частица вещества:

$$f_{\text{экв}}(X) = 1 : N_e. \quad (1.9)$$

Тогда эквивалентная масса вещества  $X$  равна

$$M(f_{\text{экв}}(X)X) = M(X) : N_e$$

**Пример 1.** Сероводород, сгорая в кислороде, образует диоксид серы и пары воды. В этом процессе степень окисления серы изменяется от  $-2(H_2S)$  до  $+4(SO_2)$ . Следовательно, молекула  $H_2S$  теряет  $6e^-$ , т. е.  $f_{\text{экв}}(H_2S) = 1 : 6$ , и  $M(f_{\text{экв}}(H_2S)H_2S) = M(H_2S) : 6 = 5,66$  г/моль.

У кислорода степень окисления меняется от  $0(O_2)$  до  $-2(SO_2)$ , и, так как в его молекуле содержатся 2 атома,  $M(f_{\text{экв}}(O_2)O_2) = M(O_2) : 4 = 8$  г/моль.

**Пример 2.** В реакции перманганата калия с сахарозой (см. пример 1) степень окисления марганца изменяется от  $+7(KMnO_4)$  до  $+2(MnSO_4)$ , а углерода — от  $0$

(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) до +4 (CO<sub>2</sub>). Следовательно, для перманганата калия  $f_{\text{экв}} = 1 : 5$ , а для сахарозы  $f_{\text{экв}} = 1 : 48$ , так как в ее молекулу входят 12 атомов углерода. Тогда  $M(f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4) = 158 : 5 = 31,6$  г, и  $M(f_{\text{экв}}(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342 : (12 \cdot 4) = 7,1$  г.

Эквивалентная масса вещества, участвующего в реакции ионного обмена, определяется числом  $N_i$  и зарядом  $z_i$  ионов, которыми оно обменивается со своим партнером. Следовательно, в обменном процессе фактор эквивалентности:

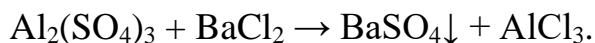
$$f_{\text{экв}} = 1 : (N_i \cdot |z_i|). \quad (1.10)$$

Эквивалентные массы кислот и оснований, участвующих в обменных реакциях, во столько раз меньше их молярных масс, сколько ионов водорода H<sup>+</sup> или гидроксида OH<sup>-</sup> теряют их молекулы. Поэтому многоосновные кислоты H<sub>n</sub>A и многокислотные основания M(OH)<sub>n</sub> имеют по N факторов эквивалентности: от 1 до 1/N.

**Пример 3.** Если обменные эквиваленты хлороводородной (соляной) кислоты и гидроксида натрия всегда равны их молярным массам, так как  $f_{\text{экв}} = 1$ , то у серной кислоты и гидроксида кальция факторы эквивалентности равны 1 и 1/2, а у фосфорной кислоты и гидроксида алюминия – 1, 1/2 и 1/3.

Для солей фактор эквивалентности может быть найден по числу замещенных катионов или анионов, так как очевидно, что произведение  $N_i \cdot |z_i|$  для тех и для других должно быть одинаковым.

**Пример 4.** В реакции между водными растворами сульфата алюминия и хлорида бария, описываемой схемой



Фактор эквивалентности соли Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> может быть рассчитан либо по числу ионов алюминия, замещенных ионами бария, либо по числу сульфат-ионов, образующих с ионами бария осадок. И в том и в другом случае результат одинаков:  $f_{\text{экв}} = 1/6$  и  $M(f_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : 6$ .

## Лекция 2: Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений

1. Принципы классификации неорганических веществ
2. Бинарные соединения.
3. Основы современной номенклатуры неорганических веществ.

Неорганические вещества бывают простыми и сложными. Простые вещества делятся на металлы (K, Na, Li) и неметаллы (O, Cl, P). Сложные вещества делят на оксиды, гидроксиды (основания), соли и кислоты.

**Оксиды** - соединения химического элемента (металла или неметалла) с кислородом (степень окисления -2), при этом кислород связан с менее электроотрицательным элементом.

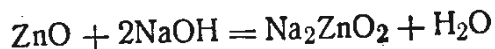
### Выделяют:

1) кислотные оксиды – оксиды, проявляющие кислотные свойства. Образованы неметаллами и кислородом. Примеры: SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;



2) амфотерные оксиды – оксиды, которые могут проявлять как основные, так и кислотные свойства (такое свойство называется амфотерность). Примеры:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{PbO}$ ;

Оксиды, из которых получают амфотерные гидроксиды, также обладают амфотерными свойствами, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями:



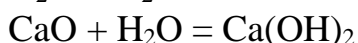
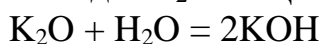
3) основные оксиды – оксиды металлов, при этом металлы проявляют степень окисления +1 или +2. Примеры:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

4) несолеобразующие оксиды – практически не вступают в реакции, не имеют соответствующих кислот и гидроксидов. Примеры:  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ .

### **Химические свойства оксидов щелочных и щелочноземельных металлов**

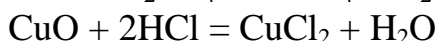
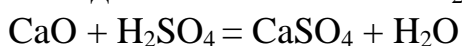
1. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием щелочей:

Оксид +  $\text{H}_2\text{O}$  = Щелочь;



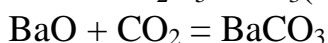
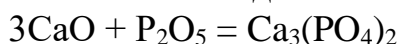
2. Общим свойством всех основных оксидов является их способность взаимодействовать с кислотами с образованием соли и воды:

Оксид + кислота = соль +  $\text{H}_2\text{O}$



3. Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей:

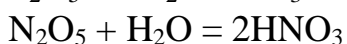
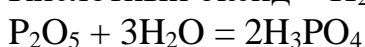
Основные оксид + кислотный оксид = Соль



### **Химические свойства кислотных оксидов**

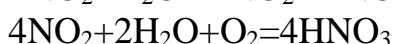
1. Большинство кислотных оксидов взаимодействуют с водой с образованием кислоты:

Кислотный оксид +  $\text{H}_2\text{O}$  = кислота



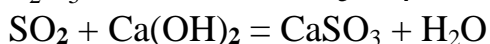
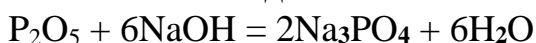
**но**

$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  = реакция не идет!



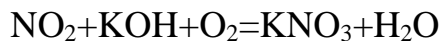
2. Общим свойством всех кислотных оксидов является их способность взаимодействовать с основаниями с образованием соли и воды:

кислотный оксид + основание = соль +  $\text{H}_2\text{O}$



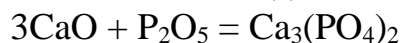
**но:**





3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей (при нагревании)

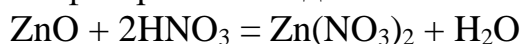
Кислотный оксид + основные оксид = соль;



### Химические свойства амфотерных оксидов

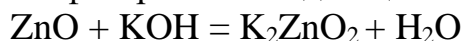
1. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием солей и воды — проявляют свойства основных оксидов.

Амфотерный оксид + кислота = соль +  $\text{H}_2\text{O}$



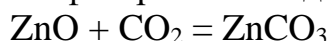
2. Амфотерные оксиды взаимодействуют со щелочами с образованием солей и воды — проявляют свойства кислотных оксидов.

Амфотерный оксид + щелочь = соль +  $\text{H}_2\text{O}$



3. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием солей.

Амфотерный оксид + кислотный оксид = соль



4. Амфотерные оксиды при нагревании взаимодействуют с основными оксидами с образованием солей.

Амфотерный оксид + основной оксид = соль



### Получение оксидов

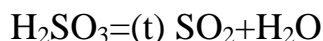
1. Взаимодействие простых веществ с кислородом:

Металл или неметалл +  $\text{O}_2$  = Оксид



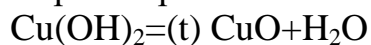
2. Разложение некоторых оксокислот:

Оксокислота = кислотный оксид +  $\text{H}_2\text{O}$



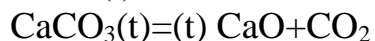
3. Разложение нерастворимых оснований:

Нерастворимое основание (t) = основной оксид +  $\text{H}_2\text{O}$ ;

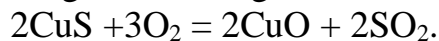
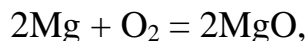
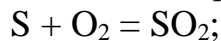


4. Разложение некоторых солей:

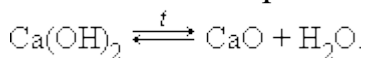
Соль (t) = основной оксид + кислотный оксид



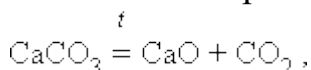
Окисление простых и сложных веществ

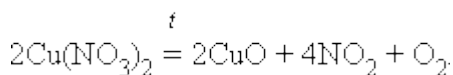
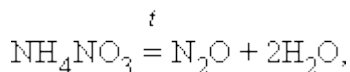


Разложение гидроксидов

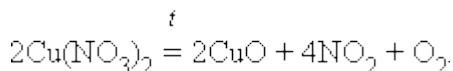


Разложение карбонатов и других солей





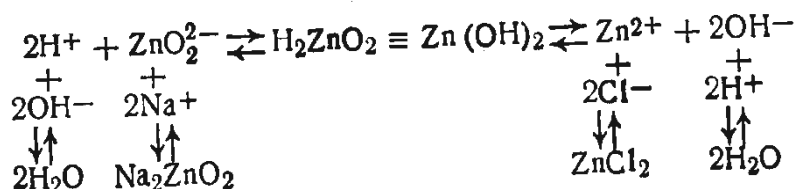
Взаимодействие металла с другим оксидом



**Основания** – сложные вещества, состоящие из атомов металла и одной или нескольких гидроксильных групп – OH<sup>-</sup>. К основаниям также относят NH<sub>4</sub>OH – гидроксид аммония.

**Амфотерные гидроксиды** – сложные вещества, проявляющие свойства как кислот, так и оснований. Поэтому формула любого амфотерного гидроксида может быть записана и в форме основания, и в форме кислоты.

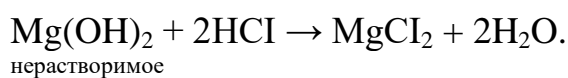
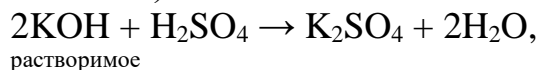
Они способны в зависимости от условий проявлять свойства и кислот, и оснований. Например, гидроксид цинка в водных растворах взаимодействует со щелочами, как кислота, а с кислотами, как основание:



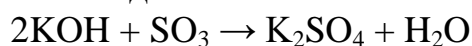
В большинстве случаев металлы, оксиды и гидроксиды которых

### Химические свойства гидроксидов

Взаимодействие с кислотами с образованием соли и воды (реакция нейтрализации):

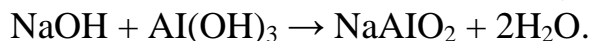
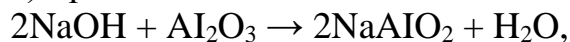


Взаимодействие с кислотными оксидами:

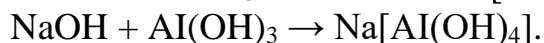
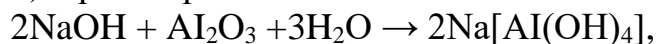


Взаимодействие с амфотерными оксидами и гидроксидами:

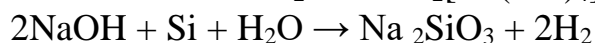
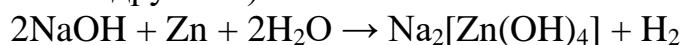
а) при плавлении:



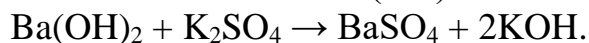
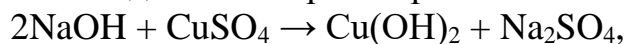
б) в растворе:



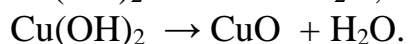
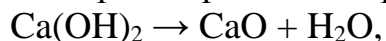
Взаимодействие с некоторыми простыми веществами (амфотерными металлами, кремнием и другими):



Взаимодействие с растворимыми солями с образованием осадков:

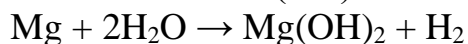
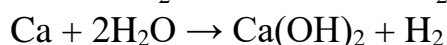
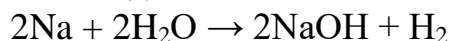


Малорастворимые и нерастворимые основания разлагаются при нагревании:

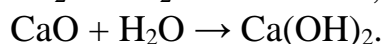
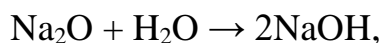


### Получение

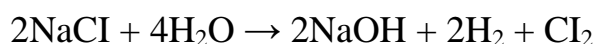
Взаимодействие активного металла с водой:



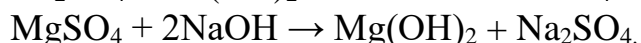
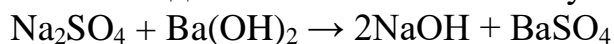
Взаимодействие основных оксидов с водой (только для щелочных и щелочноземельных металлов):



Промышленным способом получения щелочей является электролиз растворов солей:



Взаимодействие растворимых солей со щелочами, причем для нерастворимых оснований это единственный способ получения:



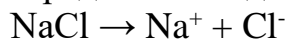
**Соли** – сложные вещества, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков. ИЮПАК определяет соли как химические соединения, состоящие из катионов и анионов.

### Классификация:

- средние:  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- кислые:  $\text{NaHSO}_3$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .
- основные:  $\text{Cu(OH)NO}_3$ ;  $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ .
- комплексные:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ;  $\text{Na}_3[\text{Al(OH)}_6]$ .

### Химические свойства средних солей

Растворимые соли являются электролитами, следовательно, могут распадаться на ионы. Средние соли диссоциируют сразу:



Термическое разложение:



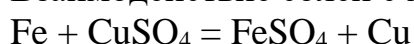
Нитраты разлагаются в зависимости от активности металла соли:

Металл	Левее Mg, кроме Li	От Mg до Cu	Правее Cu
Продукты	$\text{MeNO}_3 + \text{O}_2$	$\text{Me}_x\text{O}_y + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$\text{Me} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
Пример	$2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$	$2\text{Cu(NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Соли аммония разлагаются с выделением азота или оксида азота (I), если в составе анион, проявляет окислительные свойства. В остальных случаях разложение солей аммония сопровождается выделением аммиака:



Взаимодействие солей с металлами:



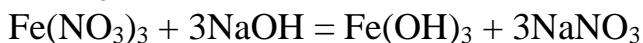
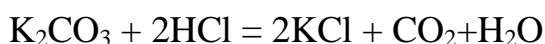
Более активные металлы вытесняют менее активные металлы из растворов солей.

Некоторые соли подвержены гидролизу:



Обменные реакции соли и кислоты, соли с основаниями и взаимодействие солей

с солями:



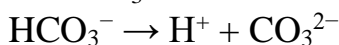
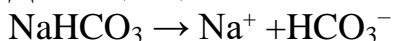
Окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона

или аниона:



### **Химические свойства кислых солей**

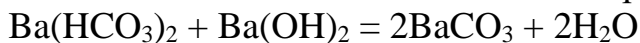
Диссоциация. Кислые соли диссоциируют ступенчато:



Термическое разложение с образованием средней соли:



Взаимодействие солей со щелочью. В результате образуется средняя соль:



### **Химические свойства основных солей**

Термическое разложение:



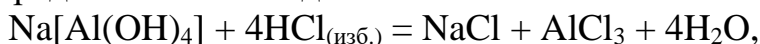
Реакции солей с кислотами — образование средней соли:



Диссоциация — так же как и кислые соли, основные соли диссоциируют ступенчато.

### **Химические свойства комплексных солей**

Избыток сильной кислоты приводит к разрушению комплекса и образованию двух средних солей и воды:



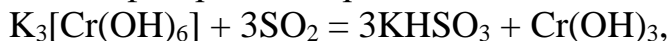
Недостаток сильной кислоты приводит к образованию средней соли активного металла, амфотерного гидроксида и воды:



Взаимодействие слабой кислоты с солью образует кислую соль активного металла, амфотерный гидроксид и воду:



При действии углекислого или сернистого газа получают кислую соль активного металла и амфотерный гидроксид:



Реакция солей, образованных сильными кислотами с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , приводит к взаимному усилению гидролиза. Продукты реакции — два амфотерных гидроксида и соль активного металла:



Разлагаются при нагревании:



**Кислоты** – сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков.

Кислоты делят на следующие виды:

- *одноосновные*, молекулы которых содержат один атом водорода: HCl, HNO<sub>3</sub>, HCN и др.;

- *двухосновные*, молекулы которых содержат два атома водорода: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.;

- *трехосновные*, молекулы которых содержат три атома водорода: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>.

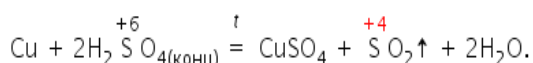
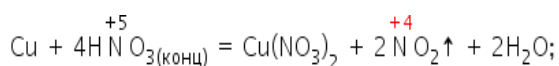
### Химические свойства кислот

К общим свойствам кислот относят свойства, обусловленные наличием ионов водорода в их растворах: взаимодействие с индикаторами, а также образование солей при взаимодействии с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями.

Реагент	Уравнение реакции образования соли
1. Металл	$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2 \uparrow$
2. Оксид:	
а) основной	$MgO + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O$
б) амфотерный	$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$
3. Основание	$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
4. Соль	$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$

Растворы кислот *меняют окраску* таких *индикаторов*, как лакмус и метилоранж, на красную.

Помимо общих свойств, кислоты могут проявлять окислительно-восстановительные свойства за счёт кислотных остатков. Вам, например, известны некоторые из таких реакций:



### Получение кислот

1. Бескислородные кислоты получают путем синтеза водородных соединений неметаллов из простых веществ и последующего растворения полученных продуктов в воде.

Неметалл + H<sub>2</sub> = водородное соединение неметалла;

Неметаллы: F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, S, Se

2. Оксокислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой.

Кислотный оксид + H<sub>2</sub>O = оксокислота

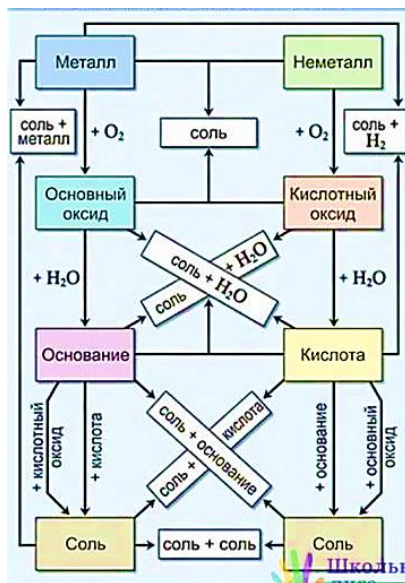


3. Большинство кислот можно получить взаимодействием солей с кислотами.

Соль + кислота = Соль<sub>1</sub> + кислота<sub>1</sub>



### Генетическая связь между классами неорганических соединений



### Лекция 3: Развитие представлений о строении атома

1. Основные положения современной теории строения атомов.
2. Состав атомных ядер.
3. Явление радиоактивности

До конца 19 века атом считался конечной неделимой частицей материи. Однако в конце 19 века были сделаны следующие открытия:

- 1) открытие катодных лучей (1879 г.);
- 2) открытие радиоактивности (1896 г.);
- 3) рентгеновских лучей (1895 г.);
- 4) электролиза и фотоэлектрического эффекта;
- 5) открытие электрона (1897 г.).

Все эти открытия свидетельствовали о том, что атом – это сложная частица и состоит из более мелких частиц. Поэтому был предложен ряд моделей строения атома.

#### Модель атома Томсона (1903 г.).

По Томсону атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома. Этот положительный заряд нейтрализуется электронами, которые колеблются внутри этого положительного заряда.

Эта модель была опровергнута опытами Резерфорда, который создал ядерную модель атома.

#### Ядерная модель атома Э. Резерфорда (1911 г.).

Согласно этой модели атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В ядре находится подавляющая часть массы атома (93-99%). Размеры ядра очень малы по сравнению с размерами атома в целом: диаметр атома равен примерно  $10^{-10}$  м, а диаметр ядра равен  $10^{-15}$  -  $10^{-14}$  м. Вокруг ядра

вращаются электроны по электронным орбитам подобно тому, как планеты вращаются вокруг Солнца (поэтому эта модель еще называется планетарной).

Эта модель была усовершенствована Нильсом Бором (Дания).

### **Модель атома Бора (1913 г.).**

Нильс Бор создал модель атома. Основные положения теории Бора следующие:

1) Электрон в атоме может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по некоторым определенным круговым орбитам, которые называются *стационарными*.

2) Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает и не поглощает энергии.

3) Поглощение или излучение атомом энергии происходит только при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом энергия испускается или поглощается в виде кванта электромагнитного излучения.

Следующим этапом в развитии теории строения атома явилась квантовая механика, которая изучала движение микрочастиц (электрон, фотон, нейтрон и др.).

Основным положением квантовой механики является корпускулярно-волновая двойственность микрочастиц (электрона, фотона, нейтрона и других маленьких частиц), т.е. микрочастица обладает и свойствами частицы, и свойствами волны.

Впервые корпускулярно-волновая двойственность была доказана для света. С одной стороны, свет состоит из микрочастиц (фотонов), переносящих кванты энергии. С другой стороны, свет распространяется как волна и характеризуется длиной волны  $\lambda$ . Явления дифракции и интерференции света доказывают его волновую природу. В то же время свет обладает массой, энергией, давлением, вызывает фотоэффект, т.е. проявляет свойства частицы.

Энергия фотона выражается уравнением Планка (1900 г.):

$$E = h \cdot \nu, \quad (3.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,

$\nu$  - частота колебания света.

В то же время фотон с энергией  $E$  обладает и массой "m" в соответствии с уравнением Эйнштейна (1905 г.), которое справедливо как для макротел (больших тел), так и для микрочастиц:  $E = mc^2$ ,

где  $c$  – скорость света. Отсюда получаем:  $h\nu = mc^2$ .

Так как  $\nu = c/\lambda$  (где  $\lambda$  - длина волны света), то получим:  $h \cdot c/\lambda = mc^2$ . После сокращений получим:

$$\lambda = h/mc \quad - \text{уравнение де Бройля.} \quad (3.2)$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, что корпускулярно-волновые свойства имеют не только фотоны света, но и все микрочастицы (в том числе и электрон). Поэтому для электрона можно записать уравнение, аналогичное уравнению (3.2):

$$\lambda = h/mv \quad (3.3)$$



Согласно этому уравнению, микрочастице (например, электрону) массой «m» и движущейся со скоростью v, соответствует волна длиной λ. Другими словами: каждая движущаяся микрочастица одновременно обладает свойствами волны.

Предположение де Бройля о наличии у электрона волновых свойств была подтверждена на опыте, когда в 1927 г. было установлено для электрона явление дифракции, причем длина волны электрона совпадала с рассчитанной по уравнению де Бройля и равна  $10^{-10}$  м, т.е. соизмерима с размерами атомов.

В 1926 г. австрийский физик Э. Шредингер предложил волновое уравнение:

$$(\delta^2\psi/\delta x^2) + (\delta^2\psi/\delta y^2) + (\delta^2\psi/\delta z^2) + (8\pi^2m/h^2) (E - U) \psi = 0, \quad (3.4)$$

где ψ - (ПСИ) – волновая функция, описывающая волновое движение электронов в атоме,

x, y, z - координаты трехмерного пространства,

h – постоянная Планка,

m – масса электрона,

E – полная (общая) энергия электрона,

U – потенциальная энергия электрона.

Таким образом, волновое уравнение Шредингера связывает волновую функцию ψ с энергией электрона E и с координатами электрона в атоме (x, y, z). Волновая функция ψ соответствует амплитуде волны (но до конца физический смысл ψ не установлен), поэтому ψ может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Важный физический смысл имеет квадрат волновой функции, а именно

$\psi^2 \cdot \Delta V$  – это произведение представляет собой вероятность нахождения электрона в малом объеме атома ΔV. Решая уравнение Шредингера, можно для данного значения энергии электрона E и заданных значений x, y, z рассчитать значение ψ, а значит и  $\psi^2$ , т.е. найти вероятность нахождения электрона в данной точке атома с координатами x, y, z. Рассчитывая ψ при других значениях энергии E, можно описать движение электрона в атоме.

Корпускулярно-волновую двойственность электрона объясняет установленный В. Гейзенбергом (1927 г.) принцип неопределенности: невозможно одновременно точно определить местонахождение (координату x) электрона и его скорость v, т.е.  $\Delta x \cdot \Delta v \geq h/m$ , т.е. произведение неопределенностей координаты Δx и скорости Δv никогда не может быть меньше h/m, т.е. некоторой постоянной величины (где m – масса электрона, h – постоянная Планка).

Чем точнее определены координаты электрона в атоме (т.е. чем меньше неопределенность Δx), тем менее точно определена скорость v электрона (т.е. больше Δv) и наоборот. Так, если положение электрона определено с точностью  $\Delta x = 10^{-12}$  м, т.е. довольно точно, то неопределенность в скорости Δv будет равна 58 000 км/сек (при скорости электрона примерно 2000 км/сек), т.е. ошибка в определении скорости в 29 раз больше, чем сама скорость, поэтому скорость мы не определили.

На основании принципа неопределенности характер движения электрона в атоме не может быть точно установлен. Поэтому представления об электроне только как о материальной точке, движущейся в атоме по определенным орбитам (с точки зрения ядерной модели атома Э. Резерфорда), неправильно. Правильнее рассматривать лишь

вероятность нахождения электрона в том или ином месте атома (и эта вероятность пропорциональна  $\psi^2$ ). Поэтому рассматривают изображение электрона «размазанного» (распределенного) по всему объему атома в виде электронного облака. Чем плотнее расположены точки в том или ином месте атома, тем больше величина  $\psi^2 \Delta v$ , т.е. больше вероятность нахождения электрона в этом месте атома, тем больше плотность электронного облака.

Таким образом, электронное облако - это модель, описывающая состояние электрона в атоме с точки зрения квантовой механики. Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона в атоме, называется атомной орбиталью.

Для энергетической характеристики электрона в атоме необходимо указать значения четырех квантовых чисел: главного, побочного, магнитного и спинового квантовых чисел. Разберем их в отдельности.

1) Главное квантовое число «n» характеризует энергию электрона в атоме, размеры электронного облака и его удаленность от ядра. Оно принимает значения целых чисел, т.е.  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$

Состояние электрона в атоме, которое характеризуется определенным значением главного квантового числа «n», называется энергетическим уровнем электрона в атоме. Если  $n = 1$ , то электрон находится на первом энергетическом уровне; если  $n = 2$ , то на втором уровне и т.д. При этом чем больше значение «n» (т.е. больше номер энергетического уровня), тем больше энергия электрона в атоме, тем больше размер электронного облака, а значит больше облако удалено от ядра.

Номер главного квантового числа «n» совпадает с номером периода, в котором находится данный элемент в таблице Д. И. Менделеева.

2) Побочное (или орбитальное) квантовое число «l» характеризует форму электронного облака. Оно принимает значения целых чисел от 0 до  $(n - 1)$ , т.е.  $l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1)$ . Обычно численные значения «l» заменяют буквенными обозначениями:

0 1 2 3

Буквенное обозначение s p d f

Состояние электрона в атоме, которое характеризуется определенным значением побочного квантового числа l, называется энергетическим подуровнем электрона в атоме. Если  $l = 0$ , то это S – подуровень, если  $l = 1$ , то p – подуровень и т.д. (см. таблицу). S - электронное облако имеет форму шара. P - электронное облако имеет форму гантели или объёмной восьмерки.

Таким образом, «l» характеризует форму электронного облака и распределение электронов данного энергетического уровня по подуровням. Число подуровней на данном уровне равно номеру этого уровня, т.е. на первом уровне - один S-подуровень, на втором уровне - два подуровня (S – и p- подуровни), на третьем уровне - три подуровня (S, p, d – подуровни) и на четвертом уровне - четыре подуровня (S, p, d, f – подуровни).

3) Магнитное квантовое число  $m_l$  (или просто m) характеризует расположение орбиталей (электронных облаков) в пространстве. Оно принимает значения всех целых чисел от -1 до +1, включая ноль. Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует число орбиталей в данном подуровне. Так, если S – подуровень ( $l = 0$ ), то  $m_l = 0$ , т.е. принимает одно значение. Это значит, что на S – подуровне находится одна S – орбиталь ( $\square$ ). Если  $l = 1$  (т.е. p – подуровень), то  $m_l = -1, 0, +1$ , т.е. принимает

3 значения. Это значит, что на  $p$  – подуровне находится 3 орбитали: одна орбиталь расположена по оси  $x$ , другая - по оси  $y$  и третья орбиталь – по оси  $z$ .

Если  $l = 2$  (т.е.  $d$  – подуровень), то  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ , т.е. на  $d$  – подуровне 5 орбиталей. Аналогично на  $f$  – подуровне ( $l = 3$ ) будет 7 орбиталей.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел  $n, l, m_l$  называется атомной орбиталью. Например,  $2p_x$  – орбиталь – это состояние электрона в атоме, для которого

$$n = 2, l = 1 \text{ и } m_l = +1.$$

4) Спиновое квантовое число  $m_s$  (или просто  $S$ ) характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (электрон может вращаться вокруг своей оси или почасовой стрелке или против часовой стрелки). Поэтому  $m_s$  принимает только два значения:  $+1/2$  или  $-1/2$ . Графически спин электрона обозначается стрелкой. Обозначение  $\uparrow\downarrow$  показывает, что это два электрона с антипараллельными спинами, т.е. у одного электрона  $m_s = +1/2$ , а у другого электрона  $m_s = -1/2$ . Электроны с параллельными спинами обозначаются  $\uparrow\uparrow$ . У этих электронов  $m_s$  или  $+1/2$  или у обоих электронов  $m_s = -1/2$ .

Электроны в атоме распределяются в соответствии со значениями их четырех квантовых чисел и с учетом следующих правил (или принципов):

1) Принцип Паули (1925 г.). В атоме не может быть даже двух электронов, у которых все четыре квантовых числа ( $n, l, m_l, m_s$ ) были бы одинаковыми.

Из принципа Паули следует, что на одной атомной орбитали, которая характеризуется определенными значениями  $n, l, m_l$  может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  (т.е. у одного электрона  $m_s = +1/2$ , а у второго электрона  $m_s = -1/2$ ).

2) Правило Хунда. При устойчивом (невозбужденном) состоянии атома абсолютное значение суммарного спина электронов в пределах энергетического подуровня должно быть максимальным (т.е. орбитали данного подуровня заполняются сначала неспаренными электронами).

Например, возьмем  $p$ -подуровень, на трех орбиталях которого надо разместить три электрона. Это можно сделать тремя способами:

Абсолютное значение суммарного спина равно:

а)  $|\uparrow\uparrow\uparrow|\uparrow\uparrow|$

а)  $|1/2 + 1/2 + 1/2| = 3/2$

б)  $|\uparrow\downarrow\downarrow|\uparrow\uparrow|$

б)  $|1/2 - 1/2 + 1/2| = 1/2$

в)  $|\uparrow\downarrow|\uparrow\uparrow|$

в)  $|1/2 - 1/2 + 1/2| = 1/2$ .

Абсолютное значение суммарного спина больше всех для способа (а), когда электроны распределяются по одному на каждой орбитали и спины у них параллельны (все стрелки направлены вверх или вниз). Опыт как раз и подтверждает, что самому устойчивому (невозбужденному) состоянию атома будет соответствовать схема «а».

4) Принцип наименьшей энергии. Электроны в атоме заполняют сначала орбитали с меньшей энергией, затем орбитали с большей энергией, затем еще с большей энергией, т.е. электроны дополняют орбитали по мере увеличения их энергии. При этом атом в целом будет обладать наименьшим значением энергии, т.е. атом будет находиться в самом устойчивом (основном) состоянии.

В соответствии с принципом наименьшей энергии энергетические подуровни в порядке увеличения энергии располагаются в следующий ряд:

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

В такой же последовательности электроны будут заполнять орбитали подуровней в атомах.

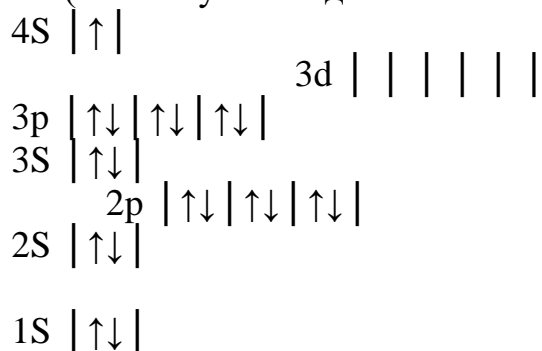
Распределение электронов в атоме, т.е. электронную структуру атома, можно выразить в виде электронной формулы или электронно-структурной схемы.

Электронные формулы показывают распределение электронов в атоме по уровням и подуровням, например,  $1S^2 2S^2 2p^3$ . Цифры 1 и 2 перед буквами показывают номера энергетических уровней. Буквы S и p – это подуровни. Верхние цифры 2 и 3 показывают число электронов в подуровнях.

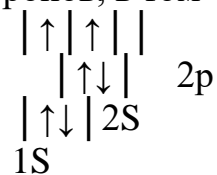
Электронно-структурная схема атома показывает распределение электронов не только по уровням и подуровням, но и по орбиталям. Здесь также показаны значения энергии электронов в подуровнях. Приняты следующие обозначения  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$ : клетка или квантовая ячейка обозначает орбиталь, стрелка обозначает электрон, направление стрелки (вверх или вниз) обозначает ориентацию спина электрона. Пустая клетка обозначает свободную орбиталь.

Составим, например, электронную формулу и электронно-структурную схему атома калия. Заряд ядра атома калия равен +19. Значит, в атоме находится 19 электронов, которые надо распределить по уровням, подуровням и орбиталям, используя принцип наименьшей энергии и принцип Паули.  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 \underline{4S^1}$  – электронная формула (подчеркнут валентный электрон).

Калий является S – элементом, так как в последнюю очередь электронами заполняется 4S – подуровень (одним электроном). Он находится в 4 периоде периодической системы элементов, так как у него 4 энергетических уровня ( $n = 4$ ) и в 1 группе (так как у него один валентный электрон, т.е.  $4S^1$ ).

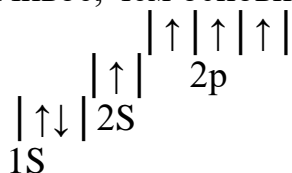


Возьмем атом углерода, его электронная формула  $1S^2 2S^2 2p^2$ , т.е. всего 6 электронов, в том числе 4 валентных электрона ( $2S^2 2p^2$ ).



Электронно-структурная схема атома углерода, соответствует основному состоянию атома углерода, т.е. электроны распределены по орбиталям в соответствии с принципом наименьшей энергии. Это будет самое устойчивое состояние атома углерода.

При получении энергии атом углерода переходит в возбужденное состояние, т.е. один электрон с 2S-орбитали переходит на свободную 2p-орбиталь, энергия которой больше, чем энергия 2S-орбитали, поэтому возбужденное состояние атома менее устойчивое, чем основное состояние.

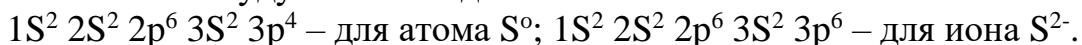


Существует также ионизированное состояние атома. Так, атом натрия может отдать один валентный электрон, превратившись в положительный ион  $\text{Na}^+$ :



В этом случае электронные формулы атома  $\text{Na}^{\circ}$  и иона  $\text{Na}^+$  будут следующие:  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^1$  – для атома  $\text{Na}^{\circ}$ ,  $1S^2 2S^2 2p^6 3S^0$  – для иона  $\text{Na}^+$ .

Атомы неметаллов могут принимать электроны, превращаясь при этом в отрицательный ион, например,  $\text{S}^{\circ} + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$ . В этом случае электронные формулы атома  $\text{S}^{\circ}$  и иона  $\text{S}^{2-}$  будут иметь вид:



В таблице Д. И. Менделеева все элементы распределены по периодам и группам.

**Период** – это последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания положительного заряда ядра атомов и начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным элементом (инертным газом).

Номер периода характеризует число энергетических уровней в атоме и совпадает с номером внешнего энергетического уровня. В ПСЭ находится 7 периодов. Первые три периода называются малыми, а остальные называются большими периодами. Большие периоды состоят из двух рядов элементов.

Каждый период начинается с двух S-элементов и заканчивается (кроме первого) шестью p-элементами (седьмой период еще не завершен). Кроме того, в больших периодах, начиная с 4 периода, между двумя S-элементами и шестью p-элементами находятся семейства d-элементов (в каждом семействе d-элементов содержится по 10 d-элементов). Всего 4 семейства d-элементов. Кроме того, в ПСЭ находятся два семейства f-элементов (лантаноиды и актиноиды), причем в каждом семействе содержится по 14 f-элементов).

Элементы в ПСЭ делятся также на группы. Всего в таблице Д. И. Менделеева 8 групп. Каждая группа делится на 2 подгруппы: главную и побочную. В главных подгруппах расположены S- и p-элементы, у которых валентные электроны расположены на внешнем энергетическом уровне и их число совпадает с номером группы, в которой находится данный элемент. В побочных подгруппах находятся d-элементы, у которых валентными электронами будут электроны внешнего энергетического уровня, а также d-подуровня предпоследнего уровня (например, у марганца валентные электроны имеют формулу  $3d^5 4s^2$ , т.е. всего 7 валентных электронов).

**Длиннопериодный и короткопериодный варианты ПСЭ.** Короткопериодный вариант ПСЭ – есть малые и большие периоды, причем большие периоды состоят из двух рядов, а два f-семейства (лантаноиды и актиноиды) вынесены из таблицы и помещены отдельно.

Длиннопериодный вариант ПСЭ – каждый период, в том числе и большие, состоит из одного ряда. В этом варианте f-элементы отдельно не выносятся, а находятся в 6 и 7 периодах ПСЭ.

Периодический характер изменения свойств атомов элементов: радиус, энергия ионизации, энергия сродства к электрону, относительная электроотрицательность.

Периодическая система элементов есть наглядный пример проявления различного рода периодичности в свойствах элементов, которая соблюдается по горизонтали (в периоде слева направо), по вертикали (в группе, например, сверху вниз), по диагонали, т.е. какое-то свойство атома усиливается или уменьшается, но периодичность сохраняется.

Рассмотрим, как изменяются некоторые свойства атомов в периодах и группах.

1) *Радиус атома*. Радиус атома определяет размер атома и удаленность внешних электронов от ядра. В периоде слева направо (например, от атома Na к аргону для элементов 3 периода) радиус атома уменьшается, так как положительный заряд ядра от Na к аргону увеличивается, поэтому внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, т.е. ближе будут к ядру, отчего радиус (размер) атома уменьшается.

В главных и побочных подгруппах сверху вниз радиус атома увеличивается, так как увеличивается число энергетических уровней в атоме и увеличивается поэтому удаленность внешних электронов от ядра. Но в главных подгруппах радиус атома сверху вниз (например, от лития к францию для элементов 1 группы) увеличивается сильно, а в побочных подгруппах (например, от меди Cu к золоту Au) радиус атома увеличивается мало.

2) *Энергия ионизации (J)* или потенциал ионизации атома – это то количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва электрона от атома (т.е. для превращения атома  $\text{Э}^0$  в положительный ион  $\text{Э}^+$ ), т.е.  $\text{Э}^0 + J \rightarrow \text{Э}^+ + e$  или  $\text{Na}^0 + J \rightarrow \text{Na}^+ + e$  или  $\text{Na}^0 - 1e \rightarrow \text{Na}^+ - J$ . Чем легче атом отдает электрон, тем меньше значение энергии ионизации (т.е. меньше надо затратить энергии на отрыв электрона), тем сильнее выражены восстановительные (металлические) свойства атома.

В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) значение энергии ионизации увеличивается, так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Так, атом натрия будет иметь наименьшую энергию ионизации из всех элементов 3 периода, поэтому он будет самым сильным восстановителем и самым активным металлом. В главных подгруппах сверху вниз (например, от азота к висмуту в 5 группе) значение энергии ионизации уменьшается, так как сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются.

3) *Энергия сродства к электрону* (или сродство к электрону) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому  $\text{Э}^0$  с превращением его в отрицательный ион  $\text{Э}^-$ , т.е.:

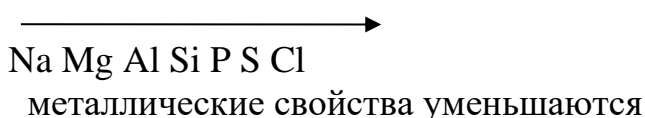
$\text{Э}^0 + 1e \rightarrow \text{Э}^- \pm E$ . Например,  $\text{Cl}^0 + 1e \rightarrow \text{Cl}^- + E$ . Энергия сродства к электрону может быть как положительна (если она выделяется), так и отрицательна (если она затрачивается). Наибольшим сродством к электрону обладают галогены (F, Cl, Br, J), т.е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всех энергии. И, наоборот, сродство к электрону атомов большинства металлов отрицательно, т.е. энергия в этом случае затрачивается, т.е. присоединение электрона к атомам металла в большинстве случаев энергетически невыгодно.

4) *Электроотрицательность элементов* – это способность атома данного элемента оттягивать к себе электроны от других атомов в данной молекуле (в данном соединении). Таким образом, при образовании связи между двумя атомами разных элементов общая электронная пара смещается к более электроотрицательному элементу, причем это смещение электронов будет тем больше, чем больше различаются электроотрицательности атомов. Например, в молекуле HCl общая электронная пара (H:Cl) смещена к более электроотрицательному атому хлора.

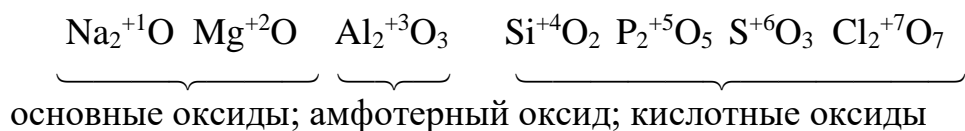
Электроотрицательность (ЭО) элементов в ПСЭ тоже изменяется периодически. В периодах слева направо ( $\rightarrow$ ) ЭО элементов увеличивается, а в главных подгруппах ЭО уменьшается. Чем более типичным металлом является элемент, тем меньше его ЭО. И, наоборот, чем больше ЭО элемента, тем сильнее он проявляет неметаллические свойства. Наибольшая ЭО у фтора, поэтому он самый активный неметалл.

**Периодический характер изменения свойств простых веществ и оксидов элементов.**

В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) увеличиваются окислительные и неметаллические свойства элементов, а восстановительные и металлические свойства уменьшаются. Так, из всех элементов 3 периода натрий будет самым активным металлом и самым сильным восстановителем, а хлор – самым сильным окислителем.



Свойства оксидов элементов тоже изменяются: в периоде слева направо усиливается кислотный характер оксидов, а основной характер уменьшается.



$\xrightarrow{\hspace{10em}}$   
*кислотный характер оксидов увеличивается.*

В главных подгруппах сверху вниз основной характер оксидов увеличивается, а кислотный характер (кроме элементов I – II групп) уменьшается.

**Лекция 4: Периодическая система элементов и электронная структура атомов**

1. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.
2. Электронная структура атома и свойства элементов.
3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.

Для каждого атома в принципе возможно неограниченное число отдельных состояний, различающихся по своей энергии. Среди них одно единственное состояние с наименьшей энергией называется нормальным или невозбужденным. Все остальные энергетические состояния с большим запасом энергии называются возбужденными.

Для перевода атома из нормального в возбужденное состояние необходимо сообщить ему некоторую энергию — энергию возбуждения. Когда речь идет об электронной структуре атомов, имеют в виду прежде всего их нормальное состояние.

При переходе атома из возбужденного в нормальное состояние полностью восстанавливается структура электронной оболочки. Если строение атомов можно было бы описать классической физикой, отражающей непрерывность изменения свойств, атомы одного и того же химического элемента в нормальном состоянии имели бы различные электронные структуры и утратили свою индивидуальность. При этом исчезло бы различие между элементами и само понятие химического элемента утратило бы свой смысл. Существование химических элементов с их специфическими свойствами связано с квантовыми закономерностями, согласно которым структура электронной оболочки атома в нормальном состоянии однозначно определяется зарядом ядра или порядковым номером элемента в Периодической системе. При заполнении электронных слоев и оболочек атомы подчиняются: 1) условию минимума энергии, согласно которому электроны сначала заселяют вакантные орбитали с минимальной энергией; 2) правилу Гунда — на вырожденных орбиталях заполнение электронами происходит так, чтобы атом имел максимальное число параллельных спинов.

Рассмотрим связь между электронным строением атомов и положением элементов в короткой 8-клеточной Периодической системе. У каждого последующего элемента Периодической системы на один электрон больше по сравнению с предыдущим.

Наиболее прост первый период Системы, состоящий лишь из двух элементов. У водорода единственный электрон заселяет наиниžшую энергетическую орбиталь  $1s$ , а у гелия на этой же орбитали два электрона с антипараллельными спинами. Гелием заканчивается первый период системы и исчерпаны все вариации квантовых чисел при  $n = 1$ . Таким образом, атом гелия полностью формирует наиболее близкий к ядру  $K$ -слой.

Формирование  $L$ -слоя ( $n = 2$ ) начинается с лития, у которого имеется три электрона. Два первых электрона, как у гелия, заполняют  $K$ -слой. Третий электрон лития не может находиться в этом слое, так как на  $1s$ -орбитали электронных вакансий нет. Помещение третьего электрона на  $s$ -орбиталь, максимальная электронная емкость которой равна двум, противоречило бы принципу Паули. У последнего элемента второго периода неона все  $s$ - и  $p$ -орбитали при  $n = 2$  заполнены.

Третий период ( $n = 3$ ) начинается с натрия, электронная формула которого  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  или, согласно табл. 3,  $[\text{Ne}]3s^1$ . У аргона заполняются полностью все  $s$ - и  $p$ -оболочки при  $n = 3$ . Аргонем заканчивается третий период Периодической системы. Однако не исчерпаны все возможности вариации квантовых чисел при главном квантовом числе, равном трем. При  $n = 3$  существуют пять  $3d$ -орбиталей ( $l = 2$ ), каждая из которых вмещает по два электрона. Пока все эти орбитали вакантны, а следующим после аргона элементом является калий — первый представитель четвертого периода Системы.

Хотя в третьем слое остается незаполненной вся  $d$ -оболочка (10 вакансий), у калия и кальция начинает заполняться четвертый слой ( $n = 4$ ). Об этом свидетельствуют спектры и химические свойства этих элементов, являющихся химическими аналогами соответственно натрия и магния. Если у последних наружными являются  $3s$ -электроны,



то у калия и кальция наиболее удалены от ядра периферические электроны  $4s$ .

Начиная с 21-го элемента скандия заполняется  $3d$ -оболочка, которая формально принадлежит предыдущему слою при  $n = 3$ . Поэтому в четвертом ряду Периодической системы слева направо не наблюдается заметного убывания металлических свойств, так как на внешнем электронном слое ( $n = 4$ ) имеется всего два электрона  $4s^2$ . Исключение вставляет лишь хром, для которого наблюдается «провал» одного электрона с  $4s^2$  на  $3d$ . Провалы электронов наблюдаются и для других элементов. Они оправданы энергетически, т.е. подчиняются принципу наименьшей энергии, и находят экспериментальное подтверждение при изучении тонкой структуры спектров.

Полностью  $3d$ -оболочка укомплектована у цинка, у которого на ней все 10 электронов. У галлия, подобно алюминию, появляется один электрон на  $p$ -оболочке, точнее на  $4p^1$ . Четвертый период заканчивается также благородным газом криптоном с полностью заполненной  $4p^6$ -оболочкой. Между кальцием ( $4s^2$ ) и галлием ( $4p^1$ ) как бы «вклиниваются» десять элементов от скандия до цинка, для которых характерно заселение электронами  $3d$ -орбиталей. Эти металлы  $Sc \rightarrow Zn$  образуют первую десятку элементов вставной декады.

Пятый период аналогичен четвертому. Здесь вторую десятку элементов вставной декады составляют металлы  $Y \rightarrow Cd$ , для которых свойственно заполнение  $4d$ -орбиталей. Скандий начинается заполнение  $5p$ -оболочки, которое заканчивается в атоме ксенона. При этом  $4f$ ,  $5d$  и  $5f$  остаются совершенно вакантными, а пятый период полностью завершен. Объясняется это тем, что периоды формируются быстрее, чем квантовые слои. Эта закономерность четко прослеживается, начиная с третьего периода.

В шестом периоде после лантана, у которого на оболочке  $5d$  появляется один электрон, следуют 14 лантаноидов. Для них характерно заполнение в общем  $4f$ -оболочки. Один электрон на  $5d$ -орбитали (как у лантана) сохраняется только у гадолиния ( $Z = 64$ ) и лютеция ( $Z = 71$ ). Поскольку у лантаноидов, представителей шестого периода, происходит заполнение глуболежащего внутреннего ( $n - 2$ )-слоя, структура внешнего и второго снаружи слоя совершенно идентична. Это является определяющим в химическом поведении лантаноидов, оно объясняет аномально сильно выраженную аналогию в химических свойствах этих элементов.

Второй электрон на  $5d$ -оболочке появляется только у гафния ( $Z = 72$ ). А полностью  $5d$ -орбитали заполняются у атома ртути. Таким образом, десять металлов от лантана до ртути (без лантаноидов) входят в третью десятку элементов вставной декады. Тогда лантаноиды, у которых происходит заселение  $4f$ -орбиталей, являются вставкой во вставку, так как они вклиниваются между лантаном и гафнием. У таллия начинается заполняться  $6p$ -оболочка, которая завершается в атоме радона.

В незаконченном седьмом периоде у франция начинается, а у радия заканчивается заполнение  $7s$ -оболочки. Атом актиния, как и лантана, начинает заполнение  $d$ -оболочки. В случае актиния это будут  $6d$ -орбитали. Актиноиды (90—103) застраивают  $5f$ -оболочку. Так как с ростом порядкового номера разница в энергиях соответствующих орбиталей делается все меньше, в атомах актиноидов происходит своеобразное соревнование в заполнении  $5f$ - и  $6d$ -орбиталей, энергии которых очень близки.

У 104-го элемента курчатовия, открытого в Дубне под руководством акад. Флерова Г. Н., очередной электрон заселяет  $6d$ -оболочку, доводя ее до  $6d^2$ . Поэтому

курчатовий является химическим аналогом гафния, что доказано экспериментально. По-видимому, у 105-го элемента (впервые также полученного в лаборатории акад. Флерова в 1969 г.) *6d*-оболочка будет состоять из трех электронов, т. е. 105-й элемент должен быть химическим аналогом тантала экатанталом.

Особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов Периодической системы:

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т. е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.

2. Каждый период начинается с элементов (водорода и щелочных металлов), для которых наружная оболочка состоит из одного электрона  $ns^1$ . Завершается любой период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой  $ns^2np^6$  при  $n > 1$ .

3. У типических элементов и элементов главных подгрупп, непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние  $ns$ -оболочки (I и II группы), либо внешние  $np$ -оболочки (III—VIII группы). Первые, для которых характерно заселение  $ns$ -оболочек, называются  $s$ -элементами, а вторые с заполняющимися  $np$ -оболочками именуется  $p$ -элементами. У элементов побочных подгрупп, включая побочную подгруппу VIII группы, происходит заполнение внутренних  $(n - 1)$   $d$ -оболочек (если не считаться с отдельными провалами электронов). Они называются  $d$ -элементами.

4. Для лантаноидов и актиноидов характерно заполнение глубинных  $(n - 2)$   $f$ -оболочек (соответственно  $4f$ - и  $5f$ -оболочек). Поэтому лантаноиды и актиноиды относят к  $f$ -элементам.

5. Для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных оболочках при разных значениях главного квантового числа. Поэтому физический смысл Периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся сходных электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.

Таким образом, с ростом порядкового номера заполнение орбиталей происходит в следующем порядке:

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

не завершены

В полудлинной 18-клеточной Периодической системе отсутствуют побочные подгруппы, так как элементы вставной декады занимают клетки между  $s$ - и  $p$ -элементами. Такую систему легко разбить на отдельные секции (рис. 4.1) по расположению в ней  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов. Секция, обозначенная  $s$ , содержит по два элемента каждого периода, секция  $p$  — по шесть, секция  $d$  — по десять и т. д. в соответствии с максимальной электронной емкостью той или иной оболочки. Такое естественное расчленение Периодической системы на отдельные секции еще раз демонстрирует ее неразрывную связь со строением электронных оболочек атомов химических элементов.

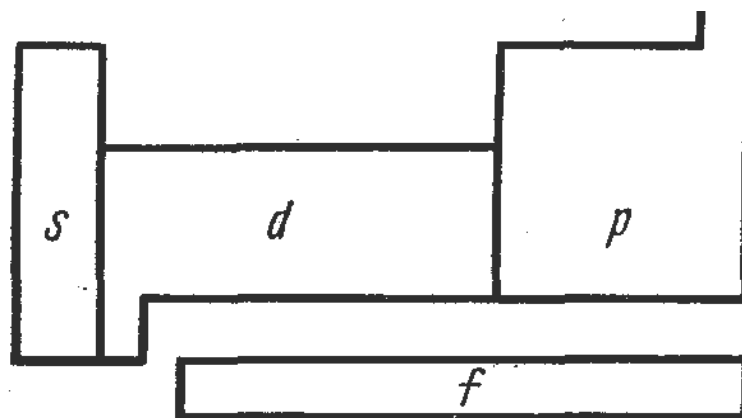


Рисунок 4.1 – Секции полудлинной формы Периодической системы со схемой заполнения  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей

Однако в полудлинном варианте Периодической системы  $f$ -элементы продолжают оставаться за ее пределами. От этого недостатка свободна длиннопериодная 32-клеточная Периодическая система. В ней лантаноиды и актиноиды вставлены между III В и IV В группами  $d$ -элементов. В длиннопериодном варианте Системы видно, что  $f$ -элементы (лантаноиды и актиноиды) являются вставкой во вставку из  $d$ -элементов.

#### **Электронная структура атома и свойства элементов.**

Как было показано, структура электронной оболочки атомов химических элементов изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента. Поскольку свойства являются функцией строения электронной оболочки, они должны находиться в периодической зависимости от заряда ядра атомов. И действительно, для самых разнообразных характеристик элементов указанная зависимость выражается периодическими кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Даже такие на первый взгляд непериодические свойства, как удельная теплоемкость простых веществ, частоты линий рентгеновского спектра элементов и т. д., при внимательном анализе оказываются периодическими. Объясняется это тем, что периодичность присуща всей электронной оболочке атомов, а не только ее внешним слоям. Рассмотрим кратко наиболее важные периодические свойства элементов.

Одним из важнейших свойств химического элемента, непосредственно связанным со структурой электронной оболочки, является ионизационный потенциал. Последний является мерой работы, необходимой для отрыва наиболее слабо связанного электрона из атома в его нормальном состоянии. Это будет потенциал ионизации первого порядка и который отвечает процессу  $\text{Э} = \text{Э}^+ + e^-$ . Энергию ионизации можно выражать в любых единицах, имеющих размерность энергии (например, в килокалориях), но чаще всего ее измеряют в электронвольтах. Для много-электронных атомов в принципе существует столько энергий ионизации сколько электронов в атомах. От атомов химических элементов можно последовательно оторвать все электроны, сообщив дискретные значения потенциалов  $I_1, I_2, I_3$  и т. д. При этом  $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ . В табл. 6 приведены потенциалы ионизации различных порядков для элементов первых двух периодов Периодической системы. При сравнении величин ионизационных потенциалов разных порядков для атомов одного и того же элемента обращает на себя внимание сравнительная легкость отрыва электронов наружных

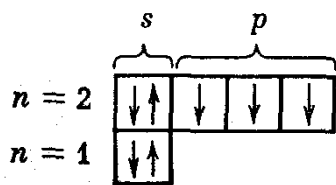
слоев. Так, для атома лития первый ионизационный потенциал равен 5,39 В, а энергии ионизации второго и третьего порядков соответственно равны 75,62 и 122,42 В. Удаление одиночного электрона наружного слоя  $2s^1$  ( $I_1 = 5,39$  В) происходит несравненно легче, чем двух электронов внутреннего слоя ( $I_2 = 75,62$  и  $I_3 = 122,42$ ), т. е.  $I_1 < I_2 < I_3$ . У азота для отрыва первых пяти электронов второго от ядра слоя ( $n = 2$ ) требуются лишь десятки электронвольт, а удаление двух электронов внутреннего слоя с главным квантовым числом  $n = 1$  сопровождается затратой энергии в сотни электронвольт. Для элементов второго периода в табл. 1 границы резкого возрастания энергий ионизации обозначены жирной линией.

Анализ данных табл. 4.1 позволяет связать более тонкие изменения энергий ионизации с характером заполнения электронных оболочек. Для элементов второго периода при переходе от лития к неону наблюдается возрастание энергии ионизации. Это объясняется увеличением заряда ядра при постоянстве числа электронных слоев. В то же время возрастание энергий ионизации первого порядка происходит внутри периода неравномерно. Так, например, у бора и кислорода наблюдается заметное уменьшение  $I_1$  по сравнению с предшествующими элементами бериллием и азотом. У бериллия внешняя  $2s$ -оболочка заполнена полностью, а потому трудно оторвать один электрон. У бора один  $p$ -электрон менее прочно связан с ядром, чем  $s$ -электроны бериллия. Отсюда энергия ионизации первого порядка атома бора меньше, чем у атома бериллия.

Таблица 4.1 – Потенциалы ионизации некоторых элементов

Эле- менты	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$	$I_7$	$I_8$	$I_9$
Н	13,60								
He	24,58	54,40							
Li	5,39	75,62	122,42						
Be	9,32	18,21	153,85	217,66					
B	8,31	25,15	37,92	259,30	340,13				
C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84			
N	14,53	25,59	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83		
O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12	
F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,11	185,14	953,60	
Ne	21,56	41,07	63,50	97,16	126,40	157,90	207,00	239,00	1196

Строение атома азота в нормальном состоянии в соответствии с правилом Хунда будет



Из схемы видно, что на  $2p$ -орбиталях имеется по одному электрону. У кислорода четвертый электрон  $2p$ -оболочки обязательно попадает на одну из занятых  $p$ -ячеек. Два электрона одной и той же орбитали сильно отталкиваются, а потому  $I_1$  атома кислорода меньше, чем у азота. Таким образом, энергии ионизации отражают дискретность структуры электронных слоев и оболочек атомов химических элементов.

Поскольку ионизационные потенциалы являются функцией строения электронной оболочки атомов, они обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Периодическую зависимость можно проследить и в характере изменения энергий ионизации второго, третьего и т. д. порядков. Наименьшими величинами энергий ионизации первого порядка обладают атомы щелочных металлов. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными оболочками атомов благородного газа, которые предшествуют внешнему  $ns^1$ -электрону атомов щелочных металлов.

Эффект экранирования, заключается в уменьшении воздействия на данный электрон положительного заряда ядра из-за наличия между ним и ядром других электронов. Экранирование растет с увеличением числа электронных слоев в атомах и уменьшает притяжение внешних электронов к атомному ядру. Экранированию противоположен эффект проникновения, обусловленный тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атомного пространства. Поэтому во внутренних областях атома, близких к ядру; вероятность нахождения даже внешних электронов достигает конечной величины. На рисунке приведено радиальное распределение вероятности  $3s$ -электрона атома натрия, из которого видно проникновение  $3s$ -электрона во внутренние  $K$ - и  $L$ -слои атома. Эффект проникновения увеличивает прочность связи электрона с ядром.

Эффекты экранирования и проникновения можно рассматривать с единой точки зрения, так как формально они являются способом учета взаимного влияния электронов друг на друга.

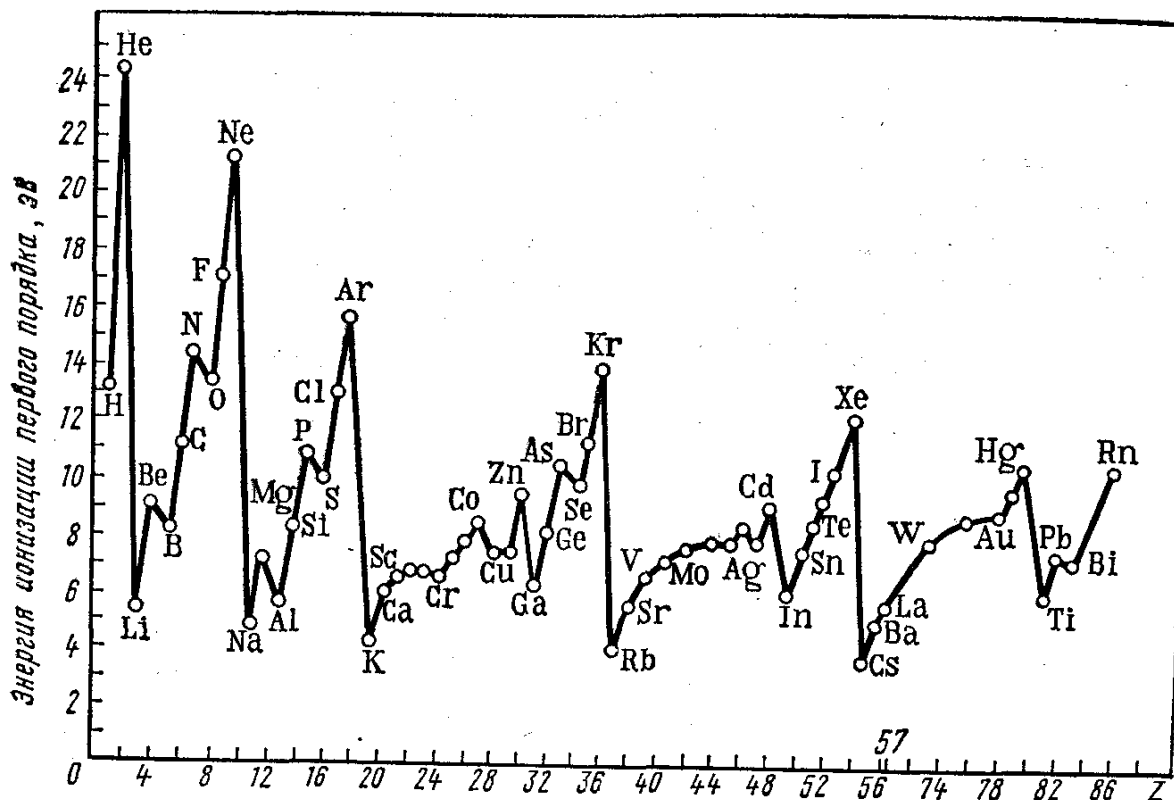


Рисунок 4.2 — Периодическая зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера элемента

Наибольшим проникающим эффектом обладают *s*-электроны, меньшим — *p*-электроны и еще меньшим — *d*- и *f*-электроны. Последние (точнее *4f*-электроны) практически не имеют эффекта проникновения.

Кроме того, эффект проникновения более характерен для тяжелых атомов с большим числом электронов во внутренних слоях, сквозь которые и проникает внешний электрон. Наконец, проникновение внешних электронов во внутрь атома исключительно сильно выражено для *d*-элементов Периодической системы.

Однако с увеличением числа электронных слоев сильно возрастает расстояние внешнего электрона от ядра, что уменьшает энергию ионизации. Например, для щелочных металлов это играет доминирующую роль по сравнению с увеличением эффекта проникновения. Поэтому в направлении сверху вниз для щелочных металлов наблюдается слабое уменьшение (из-за проникновения внешнего электрона) энергий ионизации первого порядка.

Вследствие ярко выраженного эффекта проникновения *d*-элементов энергии ионизации для металлов вставных декад выше, чем у металлов главных подгрупп. В самих же вставных декадах ионизационные потенциалы сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому. Среди *d*-элементов сравнительно большими значениями энергий ионизации характеризуются металлы, следующие за лантаноидами. Объясняется это проникновением электронов *6s*-оболочки под Двойной «экран» из *5d*- и *4f*-электронов.

Периодически изменяется и сродство к электрону. Под последним понимают энергию, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. энергию процесса  $\text{Э} + e^- = \text{Э}^-$ . Наибольшим сродством к

электрону характеризуются р-элементы VII группы. Наименьшие (и даже отрицательные величины) сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов  $ns^2$  и благородные газы.

**Радиусы атомов и ионов.** С точки зрения квантовой механики изолированный атом не имеет строго определенного размера, так как электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечно большом расстоянии от ядра. В то же время электронное облако практически становится очень размытым уже на отрезке в несколько ангстрем от ядра. Поэтому определять абсолютные размеры атомов невозможно.

Первоначально сложилось представление об эффективных радиусах атомов, проявляющихся в их действиях, т. е. в химических соединениях. Эффективные радиусы\* определяли из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах. При этом предполагалось, что атомы представляют собой несжимаемые шары, которые соприкасаются своими поверхностями в соединениях. При определении значения эффективного радиуса из межъядерных расстояний в ковалентных молекулах подразумевали ковалентные радиусы, при вычислении их из данных металлических кристаллов — металлические радиусы. Наконец, эффективные радиусы, найденные из кристаллов с преимущественно ионной связью назывались ионными радиусами. Металлические радиусы получены делением пополам расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллических решетках металлов. Ковалентные радиусы неметаллов также вычислены как половина межъядерного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. Для одного и того же элемента эффективные радиусы (ковалентный, металлический и ионный) далеко не совпадают между собой. Это свидетельствует о зависимости эффективных радиусов не только от природы атомов, но и характера химической связи, координационного числа и других факторов. Изменение эффективных радиусов атомов носит периодический характер (рисунке 4.3).

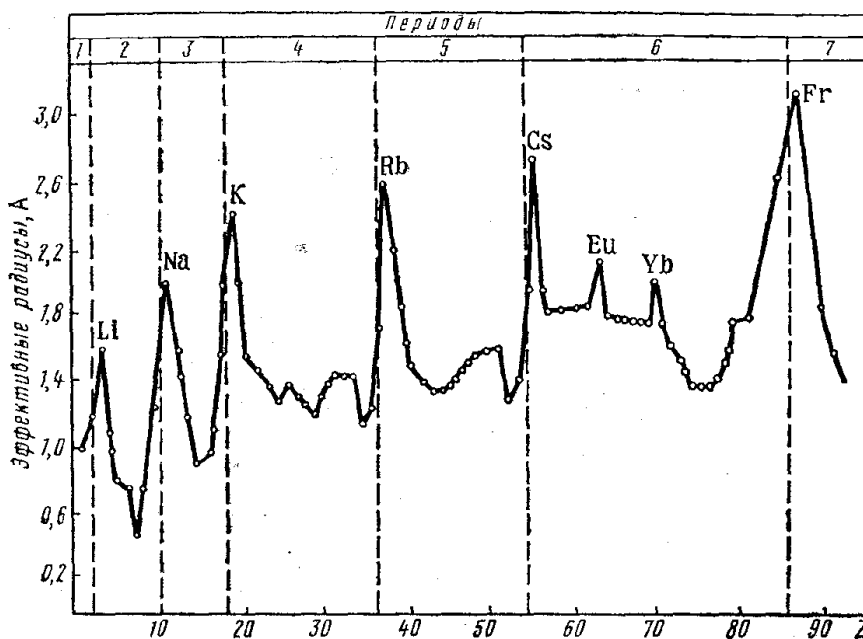


Рисунок 4.3 – Зависимость эффективных радиусов атомов от порядкового номера элемента

В периодах по мере роста заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются, так как происходит стяжение электронных слоев к ядру (при их постоянстве для данного периода). Наибольшее уменьшение характерно для *s*- и *p*-элементов. В больших периодах для *d*- и *f*-элементов наблюдается более плавное уменьшение эффективных радиусов, называемое соответственно *d*- и *f*-сжатием. Эффективные радиусы атомов благородных газов, которыми заканчиваются периоды Системы, значительно больше эффективных радиусов предшествующих им *p*-элементов. Значения эффективных радиусов благородных газов получены из межъядерных расстояний в кристаллах этих веществ, существующих при низких температурах. А в кристаллах благородных газов действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса в отличие, например, от молекул галогенов, в которых имеются прочные ковалентные связи.

В подгруппах Периодической системы эффективные радиусы атомов в целом увеличиваются из-за роста числа электронных слоев. При этом в подгруппах *s*- и *p*-элементов рост эффективных радиусов происходит в большей мере по сравнению с подгруппами из *d*-элементов. Так, например, ниже приведен рост эффективных радиусов атомов в подгруппах германия и хрома:

Подгруппа <i>p</i> -элементов .....	Ge	Sn	Pb
Эффективные радиусы атомов, Å	1,39	1,58	1,75
Подгруппа <i>d</i> -элементов .....	Cr	Mo	W
Эффективные радиусы атомов, Å	1,27	1,39	1,40

Обращают на себя внимание практически совпадающие значения атомных радиусов для молибдена и вольфрама, хотя эти элементы являются представителями разных периодов Системы. Оказывается, эффективные атомные радиусы *d*-элементов V и VI периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Обусловлено это тем, что увеличение радиусов в результате возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется *4f*-сжатием при заполнении *f*-оболочки у лантаноидов. Поскольку лантаноиды вклиниваются в самом начале *d*-элементов VI периода, последующие за ними элементы вставной декады характеризуются аномально низкими величинами эффективных атомных радиусов. *4f*-сжатие лантаноидов называется лантаноидной контракцией.

В последнее время в связи с бурным развитием электронно-вычислительной техники получило определенное распространение понятие об орбитальных радиусах атомов. Действительно, за истинный радиус атома условно можно принять геометрическое место точек (относительно ядра) максимума плотности его внешней электронной орбитали. Эти расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности и представляют собой орбитальные радиусы атомов. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус для нормального состояния и сколько угодно значений орбитального радиуса для возбужденных состояний.

Подобно эффективным радиусам орбитальные радиусы атомов также обнаруживают явную периодичность в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 4.4). В пределах каждого периода наибольшим орбитальным радиусом обладает щелочной металл, а наименьшим — атомы благородных газов. В отличие от эффективных радиусов орбитальные радиусы инертных газов хорошо укладываются в общую закономерность уменьшения размеров атомов по мере увеличения заряда ядра



внутри данного периода.

Для металлических элементов характерно удовлетворительное совпадение значений эффективных и орбитальных радиусов, чего нельзя сказать относительно типических неметаллов. Из самого понятия орбитального радиуса следует, что ой ближе к истинному размеру атома, чем эффективный радиус.

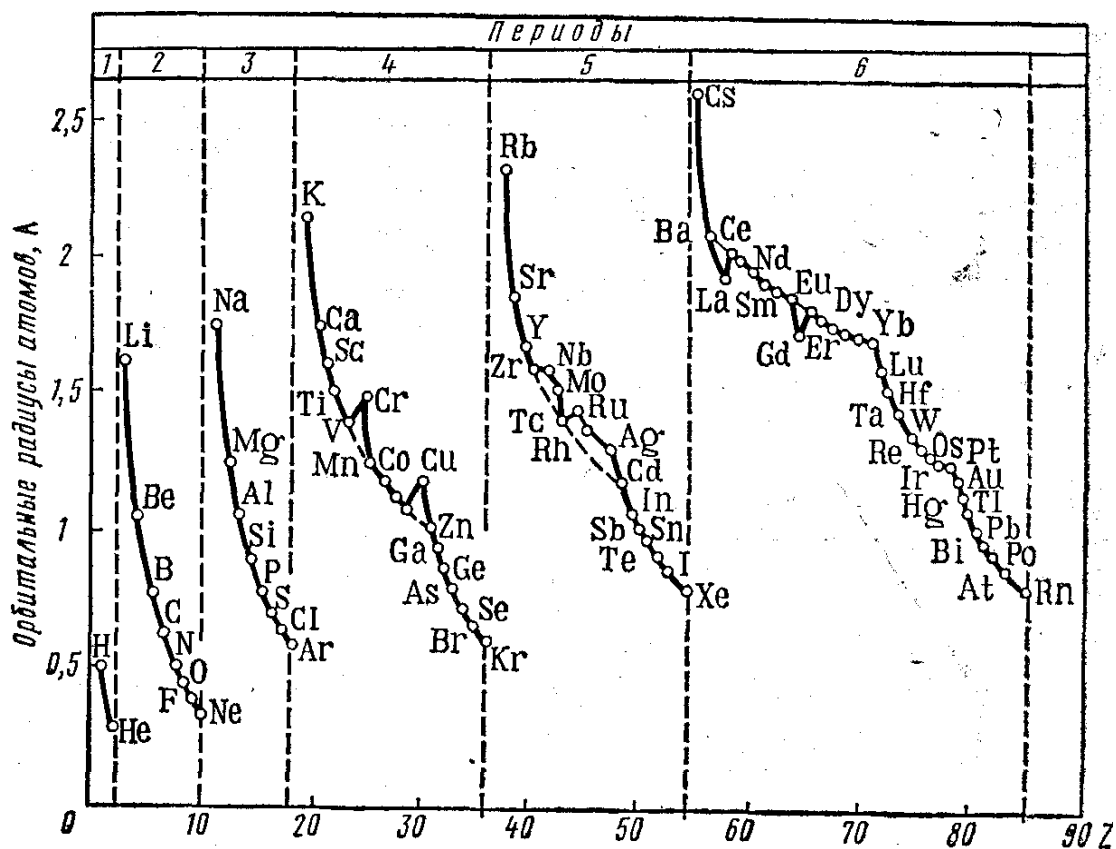


Рисунок 4.4 – Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

В отличие от эффективного орбитальный радиус является характеристикой нейтрального атома или иона и не зависит от природы химической связи и других факторов. Для предсказания межатомных расстояний в молекулах и кристаллах необходимо знание орбитальных радиусов атомов не только в нормальном, но и в возбужденных состояниях.

Однако даже в настоящее время функционирования мощных компьютеров задача вычисления орбитальных радиусов для возбужденных состояний атомов еще не решена.

По сравнению с возбужденными состояниями легче производится расчет орбитальных радиусов ионов. Для катиона натрия, например, его орбитальный радиус определяется расстоянием от ядра до максимума электронной плотности  $2p$ -электронов ( $L$ -слой на рисунке), так как у  $\text{Na}^+$  отсутствует  $3s$ -электрон. Теоретический расчет орбитальных радиусов анионов аналогичен расчету соответствующих радиусов нормальных состояний.

Переход нейтрального атома в катион (например,  $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$  со снятием внешнего электронного слоя) сопровождается резким уменьшением орбитального радиуса. Этот

факт согласуется как с теорией Бора, так и с выводами квантовой механики. В то же время анионизация ( $F \rightarrow F^-$  и т. д.) почти не изменяет орбитальный радиус нейтрального атома. Это и понятно, поскольку образование аниона, как правило, не связано с возникновением новых электронных слоев и оболочек. Например, при образовании аниона  $Cl^-$  лишний электрон заполняет внешнюю  $3p$ -оболочку, на которой у атома хлора было 5 электронов. Поэтому орбитальный атомный и ионный радиусы хлора практически не отличаются друг от друга и соответственно равны 0,73 и 0,74 Å.

Таким образом, эффективные радиусы катионов и анионов оказываются в несколько раз превосходящими их орбитальные радиусы. Это указывает на возможное отсутствие в молекулах и кристаллах самостоятельных ионов вообще. Об этом же свидетельствует тот факт, что затрата энергии на отрыв одного электрона от атомов металлов всегда больше, чем выделение ее при присоединении одного электрона к таким атомам, как F, Cl, O, S и др.

**Окислительное число элементов.** Среди формальных понятий химии важнейшим является понятие окислительного числа. Степень окисления, или окислительное число, — воображаемый заряд атома-элемента в соединении, который определяется из предположения ионного строения вещества. Определение степеней окисления элементов основано на следующих положениях:

1. Степень окисления кислорода принимается равной -2. Исключение составляют перекисные соединения ( $Na_2O_2$ ), где степень окисления кислорода -1. А в надперекисях ( $KO_2$ ) и озонидах ( $KO_3$ ) окислительное число кислорода соответственно  $-1/2$  и  $-1/3$ . Наконец, во фториде кислорода степень окисления кислорода положительна, например в  $OF_2$  она равна +2.

2. Водород имеет степень окисления +1. Только в солеобразных гидридах типа  $NaNH_2$  его окислительное число равно -1.

3. Окислительное число щелочных металлов равно +1.

4. Окислительное число атомов, входящих в состав простых веществ, равно нулю.

5. В любом ионе алгебраическая сумма всех окислительных чисел равна заряду иона, а в нейтральных молекулах эта сумма равна нулю.

Важность окислительного числа прежде всего заключается в том, что номер группы Периодической системы указывает на высшую положительную степень окисления, которую могут иметь элементы данной группы в своих соединениях. Исключением являются металлы подгруппы меди, кислород, фтор, бром, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы. Кроме того, понятие степени окисления полезно при классификации химических соединений, а также при составлении химических уравнений окислительно-восстановительных реакций. Кривая изменения максимальной положительной степени окисления имеет периодический характер в зависимости от порядкового номера элемента (рисунок 4.5). При этом в пределах каждого периода эта зависимость представляется сложной и своеобразной.

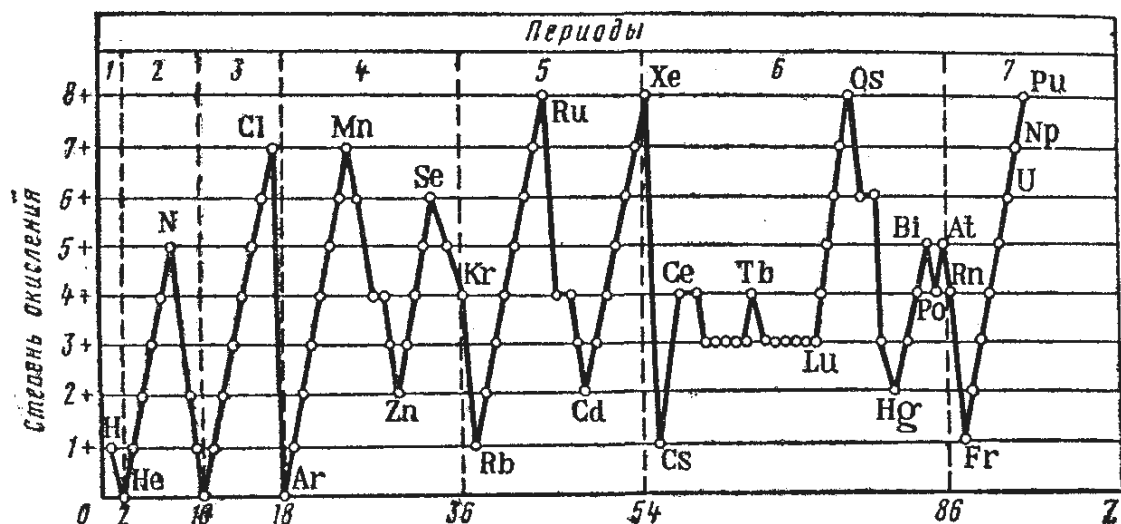


Рисунок 4.5 – Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

Несмотря на широкое применение в химии понятия степени окисления, оно является сугубо формальным. Во-первых, в настоящее время экспериментально определяемые истинные заряды атомов в соединениях не имеют ничего общего с окислительными числами этих элементов. Так, действительные заряды атомов водорода и хлора в молекуле HCl соответственно равны +0,17 и -0,17 (а степени окисления +1 и -1). В кристаллах сульфида цинка ZnS заряды атомов цинка и серы равны +0,86 и -0,86 вместо формальных степеней окисления +2 и -2.

Во-вторых, нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента, если даже абсолютные их значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или -) и равняться нулю. Поэтому особенно неудачны выражения «положительная и отрицательная валентность» и тем более «нулевая валентность», бытующие поныне в химической литературе. Рассмотрим пример метана CH<sub>4</sub>, метилового спирта CH<sub>3</sub>OH, формальдегида HCHO, муравьиной кислоты HCOOH и двуокиси углерода CO а, в которых валентность углерода равна четырем, а степени окисления его равны соответственно -4, -2, 0, +2 и +4. Кроме того, для установления валентности атома требуется знание химического строения соединения, а определение степени окисления производится в отрыве от строения вещества, т.е. формально.

## Лекция 5: Природа химической связи и строение химических соединений

1. Механизм образования ковалентной связи.
2. Основные положения метода валентных связей.
3. Гибридизация атомных орбиталей.

Учение о химической связи - центральная проблема современной химии. Это учение развивается давно. Было выделено несколько типов химической связи: ионная, ковалентная (полярная и неполярная), металлическая и водородная связи.

Химическая связь между двумя атомами образуется только в том случае, если при сближении атомов полная энергия системы (т.е. сумма кинетической и потенциальной энергии) уменьшается.

Рассмотрим систему из двух атомов водорода, находящихся на очень большом расстоянии друг от друга, при этом один атом водорода (Н) поместим в начало координат. По оси абсцисс на графике (рис. 5.1) отложено расстояние между центрами (т.е. ядрами) атомов водорода (оно обозначено  $r$ ). По оси ординат отложена потенциальная энергия системы  $E$ .

По мере сближения двух атомов Н между ними возникают электростатические силы двух типов: во-первых, силы притяжения между положительным ядром одного атома и отрицательным электроном другого атома; во-вторых, силы отталкивания между ядрами разных атомов и между электронами разных атомов. При сближении атомов, у которых электроны с параллельными спинами ( $\uparrow\uparrow$ ) (см. кривую «а»), силы отталкивания всегда преобладают и энергия системы при сближении атомов все время увеличивается (т.е. кривая идет вверх). Поэтому для сближения атомов необходимо затрачивать энергию, а это энергетически невыгодно, поэтому в этом случае молекула  $H_2$  из двух атомов Н при их сближении не образуется.

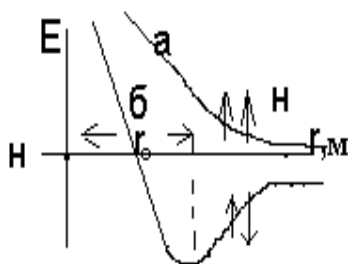


Рисунок 5.1 – Потенциальная энергия системы, состоящей из двух атомов Н: а – при параллельных спинах двух электронов; б – при противоположно направленных спинах (антипараллельных) двух электронов.

Если же сближаются атомы Н, у которых электроны с антипараллельными спинами  $\uparrow\downarrow$  (см. кривую «б»), то при сближении атомов вначале преобладают силы притяжения (т.е. кривая идет вниз), а затем преобладают силы отталкивания (кривая идет вверх). Поэтому вначале наблюдается уменьшение потенциальной энергии (т.е. энергия выделяется) и при  $r = r_0 = 0,74 \cdot 10^{-10}$  м система из двух атомов Н обладает наименьшей энергией, т.е. находится в самом устойчивом состоянии. И вот эта устойчивая система из двух атомов Н и будет представлять собой молекулу  $H_2$ .

При дальнейшем сближении атомов энергия возрастает, поэтому сближения атомов Н на расстояние меньше, чем  $r_0$  не происходит.

Таким образом, молекула  $H_2$  образуется при сближении двух атомов Н, имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами ( $\uparrow\downarrow$ ).

Схематически механизм образования молекулы  $H_2$  из двух атомов Н можно так показать: образование связи между атомами Н в молекуле  $H_2$  происходит за счет

неспаренных электронов двух атомов Н, причем эти электроны с точки зрения квантовой механики представлены в виде 1S – электронных облаков.

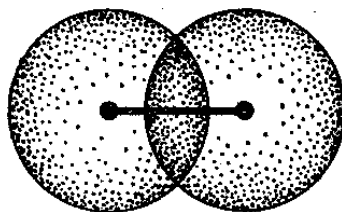


Рисунок 5.2– Схема перекрывания атомных 1S – электронных облаков при образовании молекулы Н<sub>2</sub>.

Радиус атома водорода (размер электронного облака) равен  $0,53 \cdot 10^{-10}$  м, а расстояние между ядрами в молекуле Н<sub>2</sub> (ядра показаны точками) равно  $0,74 \cdot 10^{-10}$  м, т.е. меньше, чем сумма двух радиусов двух свободных атомов Н (равное  $2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-10} = 1,06 \cdot 10^{-10}$  м).

Таким образом, при сближении двух атомов Н и образовании между ними химической связи (т.е. образовании молекулы Н<sub>2</sub>) происходит перекрывание электронных облаков двух связанных атомов, поэтому в пространстве между ядрами в месте перекрывания электронная плотность больше, т.е. вероятность нахождения электронов между ядрами больше. Поэтому возрастает притяжение между положительными ядрами и отрицательной электронной плотностью в месте перекрывания, в результате чего ядра сближаются, т.е. образуется химическая связь в молекуле Н<sub>2</sub>. При этом выделяется большое количество энергии при образовании молекулы Н<sub>2</sub> из двух атомов, т.е. молекула Н<sub>2</sub> более устойчива, чем два отдельных атома Н.

Таким образом, ковалентная связь образуется при перекрывании электронных облаков двух связываемых атомов и чем больше степень перекрывания электронных облаков, тем больше выделяется энергии, а значит образуется более прочная химическая связь.

Мерой прочности химической связи является энергия связи – это есть энергия, которую нужно затратить для разрыва связи. За энергию связи можно также считать энергию, которая выделяется при образовании связи. Энергия связи измеряется в Дж, кДж. Чем больше энергия связи, тем прочнее связь. Энергия связи зависит от природы атомов, образующих связь; от кратности связи между атомами.

Пример: Н – Н  $E = 436$  кДж/моль; Н – Сl  $E = 431$  кДж/моль; Сl – Сl  $E = 242$  кДж/моль.

Длина химической связи - это расстояние между центрами атомов, образующих химическую связь между собой, т.е. расстояние между ядрами двух атомов. Длина связи зависит от природы атомов, образующих между собой связь и от кратности связи между атомами. Как правило, с увеличением энергии связи длина связи уменьшается (в однотипных соединениях), с увеличением кратности связи длина связи уменьшается.

Н – Н ( $0,74 \cdot 10^{-10}$  м);  $\equiv$  С – С  $\equiv$  ( $1,54 \cdot 10^{-10}$  м); = С = С = ( $1,34 \cdot 10^{-10}$  м); – С  $\equiv$  С – ( $1,20 \cdot 10^{-10}$  м).

### **$\sigma$ - и $\pi$ - СВЯЗИ.**

Химическая связь образуется при перекрывании электронных облаков атомов, причем это перекрывание может происходить разными способами.

Если перекрывание электронных облаков (атомных орбиталей) происходит по общей линии, соединяющей центры двух атомов, то образуется  $\sigma$  - СВЯЗЬ, например (рисунок 5.3).

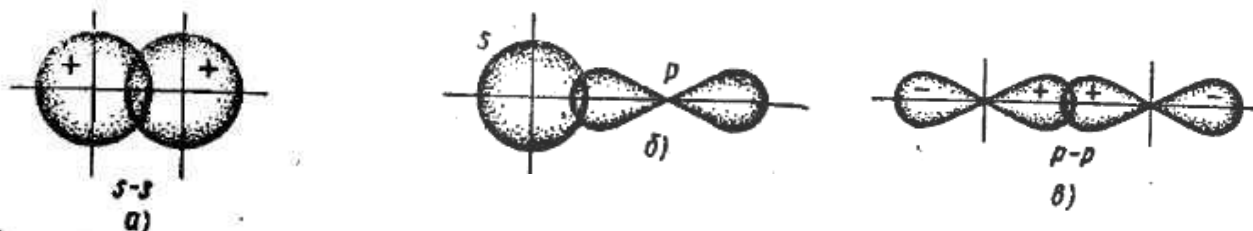


Рисунок 5.3 – Образование  $\sigma$  - связи.

Если перекрывание атомных орбиталей (электронных облаков) происходит по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов (т.е. сверху и снизу от этой линии), то образуется  $\pi$  - связь (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4 – Образование  $\pi$ - связи.

Для образования химической связи ( $\sigma$  - или  $\pi$  - связи) необходимо, чтобы волновые функции  $\psi$  в месте перекрывания имели одинаковый знак (или обе с +, или обе с минусом).

Отметим, что S-электронные облака образуют только  $\sigma$  - связи, а p- и d-электронные облака могут при перекрывании образовывать как  $\sigma$  -, так и  $\pi$ -связи.

Кратность или порядок связи - это есть число связей между двумя атомами в молекуле. Кратность связи может выражаться целыми и дробными числами: 1, 2,  $1\frac{1}{3}$  и т.д. Молекул, в которых кратность связи больше единицы, много. Например, в молекуле  $N_2$  содержится тройная связь, т.е. кратность связи равна трем, причем одна связь  $\sigma$  -типа и две другие связи  $\pi$  - типа:  $N \equiv N$ . С увеличением кратности связи, как правило, энергия связи увеличивается, а длина связи уменьшается.

### **Основные положения метода валентных связей.**

Для объяснения образования химической связи применяются 2 метода:

- 1) метод валентных связей (ВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод ВС исходит из положения, что каждая пара атомов (два атома) в молекуле образуют между собой связь при помощи общих электронных пар.

1) Ковалентная связь образуется при помощи общих электронных пар, образованных из атомов, имеющих неспаренные электроны с противоположно направленными спинами.

2) Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков.

3) Ковалентная связь образуется в направлении максимального перекрывания электронных облаков (тогда образуется самая прочная связь).

Таким образом, химическая связь образуется по методу ВС за счет общей пары электронов, и эта связь локализована (расположена) между двумя атомами, т.е. она двухэлектронная и двухцентровая. Поэтому метод ВС еще называется методом локализованных электронных пар (ЛЭП).

Ковалентная связь обладает свойствами насыщенности, направленности и поляризуемости.

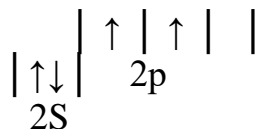
Насыщаемость ковалентной связи – это есть число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом с другими атомами. Она определяется природой атома и его валентной структурой. Благодаря насыщенности связи молекулы имеют определенный состав ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_3N$ ,  $H_2S$  и др.).

Разберем это свойство для некоторых атомов.

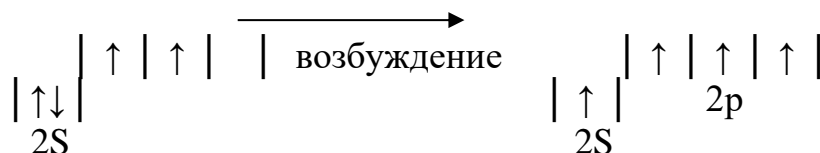
1) Возьмем атом водорода  $H$ , у которого на  $1S$ -орбитали находится один неспаренный валентный электрон ( $\uparrow$ ), за счет которого атом  $H$  может образовать одну ковалентную связь, т.е. ковалентность будет равна 1

( $H-H$ ,  $H-Cl$ ).

2) Возьмем атом углерода. Его электронная формула  $1S^2 2S^2 2p^2$ , а электронно-структурная схема валентного уровня будет:

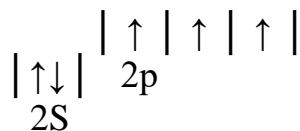


т.е. имеет 2 неспаренных электрона, за счет которых может образовать 2 ковалентные связи. Но для углерода ( $C$ ) характерно образование четырех ковалентных связей. Поэтому атом « $C$ » переходит в возбужденное состояние, т.е. один из двух  $2S$ -электронов переходит на свободную орбиталь  $2p$ -подуровня и тогда станет 4 неспаренных электрона, за счет которых атом  $C$  может образовать 4 ковалентные связи, т.е. ковалентность будет равна 4 ( $CH_4$ ,  $CO_2$  и др.).

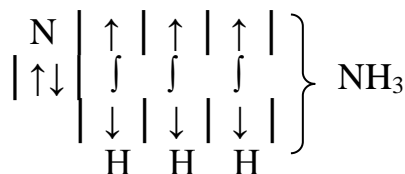


Таким образом, максимальная ковалентность атома углерода равна числу валентных орбиталей и равна 4.

3) Возьмем атом азота, у которого на 4 валентных орбиталях находятся 5 валентных электрона, три из которых неспаренные:

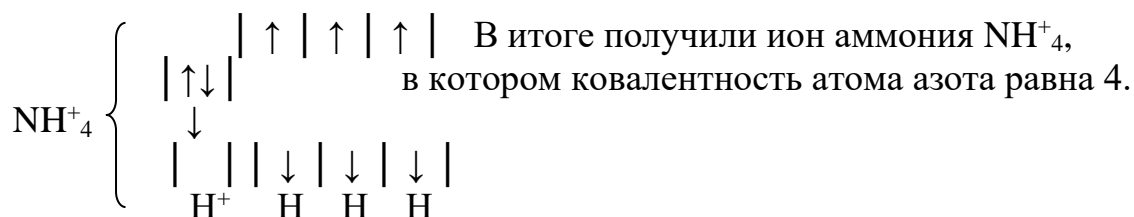


За счет трех неспаренных электронов атом N образует 3 ковалентные связи с тремя атомами водорода, у которых по одному неспаренному электрону, при этом образуется молекула NH<sub>3</sub>:



Кроме того, у атома N осталась еще неподеленная электронная пара, поэтому за счет этой пары электронов азот может образовать с ионом H<sup>+</sup> еще одну (четвертую) ковалентную связь. При этом на образование этой связи атом азота отдаст два электрона (электронную пару), а ион водорода (□<sup>H+</sup>) примет эту пару электронов на свою свободную валентную орбиталь. Такая ковалентная связь называется донорно-акцепторной связью, причем азот будет называться донором электронной пары, а ион H<sup>+</sup> называется акцептором электронной пары.

Таким образом, атом N в итоге образовал 4 ковалентные связи: три из них за счет 3 неспаренных электронов и одну связь - по донорно-акцепторному механизму.



Таким образом, максимальная ковалентность атома азота равна числу его валентных орбиталей и равна 4.

Ковалентная связь обладает свойством направленности. Орбитали p- и d-типа направлены по координатным осям. В соответствии с направленностью атомных орбиталей происходит и их перекрывание при образовании ковалентной связи, поэтому и ковалентная связь обладает свойством направленности.

Пример 1. H – Cl При образовании молекулы HCl образуется ковалентная связь при перекрывании s-электронного облака атома H и p - электронного облака атома хлора, образуется линейная молекула:

Пример 2. Рассмотрим молекулу H<sub>2</sub>S. У атома серы два неспаренных p-электрона. В молекуле H<sub>2</sub>S образуется две σ - связи за счет перекрывания p-орбиталей атома серы, на которых неспаренные электроны, с s – электронными облаками двух атомов H. Так как p-орбитали атома серы расположены под углом 90° относительно друг друга, то и валентный угол (это угол между двумя ковалентными связями) тоже должен быть равен 90°. Однако он равен 92°. Это можно объяснить отталкиванием одноименных зарядов δ+ двух атомов H (т.к. связь S-H полярна), поэтому валентный угол увеличивается с 90° до 92°. Направленность ковалентной связи зависит также от типа гибридизации валентных орбиталей атома (см. ниже).

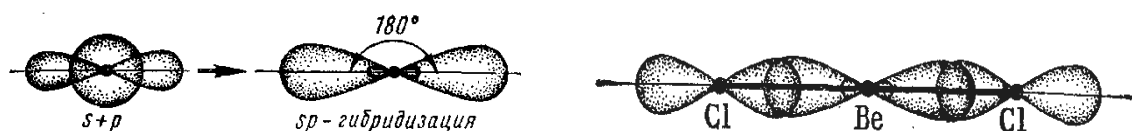


## Гибридизация атомных орбиталей.

Гибридизация – это процесс смешивания (сложения) различных по форме и энергии атомных орбиталей с образованием такого же количества новых, но уже одинаковых по форме и энергии гибридных орбиталей. Гибридная орбиталь имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую, поэтому степень ее перекрывания с орбиталью другого атома больше, а значит гибридная орбиталь образует более прочную связь по сравнению с негибридными орбиталями.

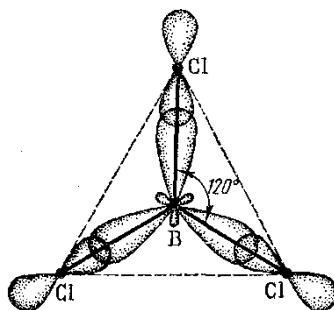
Существуют следующие типы гибридизации:

1) Sp – гибридизация орбиталей – это гибридизация (смешивание) одной S- и одной p-орбитали, при этом образуются две Sp – гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом  $180^\circ$ . Поэтому и связи, образуемые с участием этих орбиталей, тоже располагаются под углом  $180^\circ$ . Например, Sp-гибридизация орбиталей наблюдается у атома бериллия в молекуле  $\text{BeCl}_2$ , поэтому эта молекула имеет линейную форму:

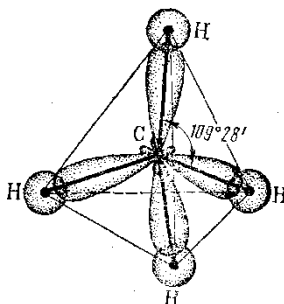


2) Sp<sup>2</sup>- гибридизация - это смешивание одной S-орбитали и двух p-орбиталей с образованием трех одинаковых Sp<sup>2</sup>-гибридных орбиталей, расположенных под углом  $120^\circ$  относительно друг друга:

Например, Sp<sup>2</sup>-гибридизация валентных орбиталей атома бора в молекуле  $\text{BCl}_3$ , поэтому эта молекула имеет форму треугольника:



3) Sp<sup>3</sup>-гибридизация - это смешивание одной S - и трех p - орбиталей с образованием четырех гибридных Sp<sup>3</sup>-орбиталей, причем эти гибридные орбитали направлены к четырем вершинам тетраэдра под углом  $109^\circ 28'$  (сто девять градусов двадцать восемь минут). Такая гибридизация наблюдается в молекулах  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$  и др.



Если химическая связь образуется между атомами равных размеров и одинаковой электроотрицательностью, то образуется неполярная ковалентная связь ( $\text{H} : \text{H}$ ,  $:\ddot{\text{F}} : \ddot{\text{F}}:$ ). Если электроотрицательности атомов различны, но не сильно отличаются друг от друга, то происходит смещение электронной плотности (общей электронной пары) к более электроотрицательному атому и образуется полярная ковалентная связь, например в  $\text{HCl}$ .  $\text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ .

Полярность связи количественно выражается дипольным моментом  $M = l \cdot \delta$ , где  $M$  – дипольный момент связи,  $l$  – длина связи,  $\delta$  – абсолютная величина эффективного заряда атома. Дипольный момент выражается в единицах Дебая (Д) или в системе СГ в Кл · м (кулон · метр).  $M(\text{HCl}) = 1,08 \text{ Д}$  или  $0,347 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ . Чем больше значение  $M$ , тем связь более полярная. Дипольный момент связи зависит от разности электроотрицательностей двух атомов, образующих между собой связь.

Поляризуемость связи – это есть способность ковалентной связи поляризоваться (деформироваться) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля (или при действии иона и полярной молекулы). При этом неполярная связь становится полярной, а полярная связь становится более полярной. Поляризуемость связи зависит от заряда атомов, образующих связь, от размера атомов и формы орбиталей.

## **Лекция 6: Химическая связь. Метод молекулярных орбиталей**

1. Метод молекулярных орбиталей.
2. Водородная связь.
3. Межмолекулярное взаимодействие.

### **Метод молекулярных орбиталей.**

До сих пор рассматривался метод валентных связей, по которому ковалентная связь образуется за счет общих электронных пар, которые связывают два атома ( $\text{H}:\text{H}$ ,  $\text{H}:\text{Cl}$  и др.), т.е. ковалентная связь двухэлектронная и двухцентровая.

Сейчас широко применяется другой метод, объясняющий образование химических связей – метод молекулярных орбиталей. Этот метод все закономерности распределения электронов в атоме формально переносит на молекулу. Только в атоме электроны распределялись по атомным орбиталям (s-, p-, d- и f-орбитали), тогда как в молекуле электроны распределяются по молекулярным орбиталям (они бывают  $\sigma$  – типа,  $\pi$  – типа и др.).

Молекулярные орбитали (МО) образуются (согласно метода молекулярных орбиталей) из атомных орбиталей путем сложения и вычитания атомных орбиталей. При сложении атомных орбиталей (АО) образуется связывающая МО, у которой энергия меньше, чем у исходных АО, т.е. связывающая МО образуется из АО с выделением энергии, а это энергетически выгодно.

При вычитании атомных орбиталей образуется разрыхляющая МО, у которой энергия больше, чем у исходных АО, т.е. она образуется с поглощением энергии, поэтому электроны, находящиеся на этой орбитали ослабляют (разрушают или разрыхляют) связь между атомами.

Отметим, что из  $n$ -ого количества атомных орбиталей образуется  $n$ -ое количество МО, причем половина из них (т.е.  $n/2$ ) будут связывающие МО, а половина ( $n/2$ ) будут разрыхляющие МО.

Образование МО из атомных орбиталей (АО) изображают в виде энергетической диаграммы, на которой по вертикали схематически откладывают значение энергии  $E$  системы.

Например, энергетическая диаграмма образования молекулы  $H_2$  из двух атомов  $H$ .

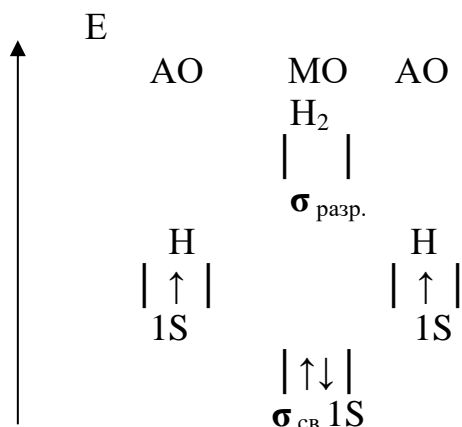


Рисунок 6.1 - Энергетическая диаграмма образования молекулы  $H_2$

Здесь  $\sigma_{св.1s}$  – это молекулярная связывающая орбиталь  $\sigma$  – типа, образованная при сложении  $1s$  атомных орбиталей двух атомов  $H$  (ее энергия меньше, чем у исходных атомных  $1s$  – орбиталей, поэтому она ниже).

$\sigma_{разр. 1s}$  – это разрыхляющая МО  $\sigma$  – типа, образованная при вычитании  $1s$ -атомных орбиталей двух атомов  $H$  (ее энергия больше, чем  $1s$ -атомных орбиталей, поэтому она выше).

Таким образом, из двух АО двух атомов  $H$  образовались две МО. Оба электрона в молекуле  $H_2$  заполняют связывающую МО ( $\uparrow\downarrow$  |  $\sigma_{св.1s}$ ). Порядок связи, т.е. число связей (или кратность связи) по методу молекулярных орбиталей равен числу связывающих электронов (которые находятся на связывающих МО) минус число разрыхляющих электронов (они находятся на разрыхляющих МО), деленное на два. Поэтому кратность связи в молекуле водорода  $Kp(H_2) = (2-0)/2 = 1$ , т.е. равна 1.

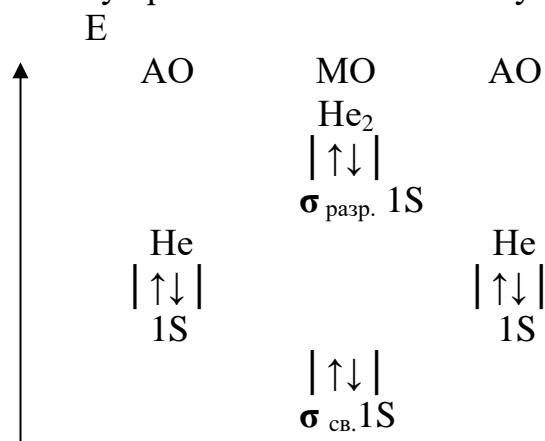


Рисунок 6.2 - Энергетическая диаграмма образования молекулы  $He_2$

$Kp(He_2) = (2-2)/2 = 0$ , т.е. два связывающих электрона ( $|\uparrow\downarrow| \sigma_{св.1S}$ ) и два разрыхляющих электрона ( $|\uparrow\downarrow| \sigma_{разр.1S}$ ), поэтому кратность связи (число связей) равна 0, а значит молекула  $He_2$  не образуется.

Для сравнения ММО и МВС рассмотрим молекулу азота, обсужденную ранее с позиций МВС. На рисунке 11 показаны энергетическая схема и заселенность орбиталей в молекуле азота. Заполненные полностью  $1s$ -орбитали атомов азота практически не участвуют в образовании связей. Поэтому на два атома азота приходится всего 10 валентных электронов при  $n = 2$  ( $2s^2 2p^3$ ).  $2s$ -Электроны полностью заселяют  $\sigma_{2s}$  и  $\sigma_{2s}^*$ -МО. Они не вносят вклада в образование связи, так как число электронов на СМО точно равно числу электронов на РМО. Шесть  $p$ -электронов размещаются на МО так: два электрона на  $\sigma_{2p}$ -МО, а четыре на двух вырожденных  $\pi_{2p}$ -МО.

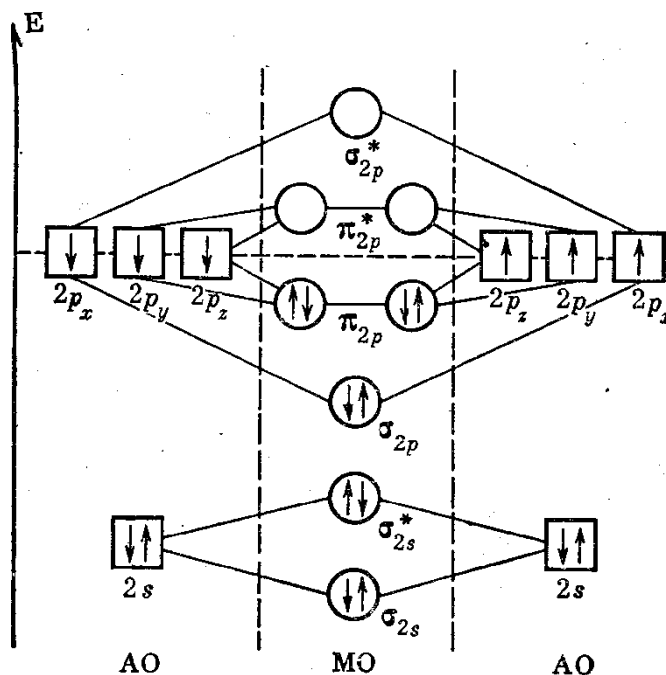


Рисунок 6.3 – Энергетическая схема образования молекулы азота.

Следовательно, в молекуле азота имеются восемь связывающих на два разрыхляющих электрона, т. е. порядок связи равен трем. В действительности собственно валентных электронов у атома азота всего 3 ( $2p^3$ ), так как  $2s^2$ , по существу, не участвуют в образовании химических связей. Поэтому можно считать, что в молекуле азота на СМО находятся 6 электронов, а на РМО нет ни одного. Этим и объясняется большая энергия диссоциации  $N_2$  на атомы и диамагнетизм молекулы азота.

Из гетероатомных молекул на молекулу азота весьма похожа по химическому строению и свойствам окись углерода. Заселенность молекулярных орбиталей в  $CO$  точно такая же, как и в молекуле азота. Разница заключается только в структуре АО: со стороны углерода участвуют в образовании МО четыре электрона, а кислорода — 6. Порядок связи равен трем, т. е. соответствует кратности связи в  $CO$  согласно МВС.

По сравнению с молекулой азота в молекуле кислорода имеется на 2 электрона больше. Энергетическая диаграмма и заселенность МО молекулы кислорода показаны на рис. 6.4. Во-первых, порядок связи в  $O_2$  равен двум. Во-вторых, на двух вырожденных  $\pi_{2p}^*$ -РМО находятся по одному неспаренному (согласно правилу

Гунда) электрону. Они и являются «виновниками» парамагнетизма молекулы кислорода. Таким образом, в ММО парамагнетизм  $O_2$  обоснован строго научно и нет необходимости в постулировании трехэлектронной связи, как это было в МВС. Молекулярный ион кислорода  $O_2^+$  (диоксигенил-катион) по сравнению с молекулой кислорода имеет на один электрон меньше. Это значит,  $\pi^*2p$ -РМО будет находиться всего один электрон (рисунок 6.4). Порядок связи в  $O_2^+$  равен 2,5. И большая величина порядка связи и меньшее число электронов на РМО у  $O_2$  приводят к тому, что он прочней молекулы кислорода. Энергия диссоциации молекулы кислорода на атомы равна 497,4 кДж/моль (119 ккал/моль), а для  $O_2^+$  она достигает значения 643,7 кДж/моль (154 ккал/г-ион). Диоксигенил-катиону изоэлектронна гетероатомная молекула окиси азота с энергией диссоциации на атомы 627 кДж/моль (150 ккал/моль). Следовательно, высокую прочность молекулы NO и ее парамагнетизм можно предсказать на основе ММО (рисунок 6.4). Это еще одно убедительное доказательство того, что такие молекулы, как  $O_2$ , NO и др., в принципе нельзя и, самое главное, не нужно пытаться интерпретировать с точки зрения МВС. Тогда отпадает необходимость прибегать к формальным представлениям о типах трехэлектронной связи.

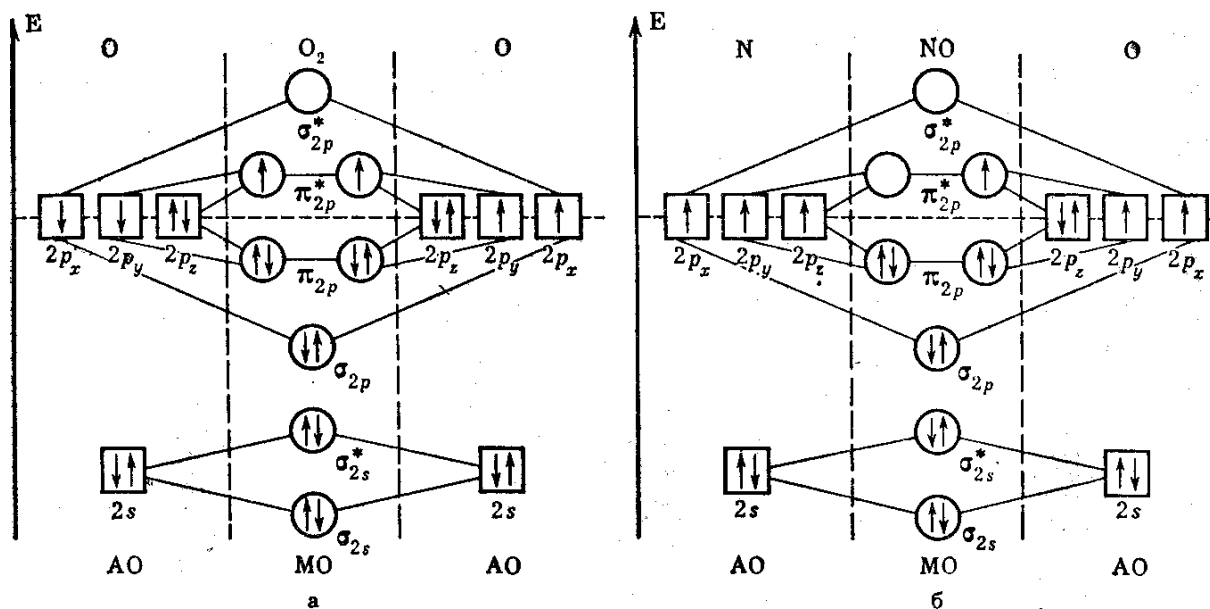


Рисунок 6.4 – Энергетическая диаграмма и заселенность орбиталей электронами в молекуле кислорода (а) и окиси азота (б)

Таким образом, в ММО отчетливо проявляется принцип изоэлектронности, согласно которому молекулы с одинаковым числом электронов обладают аналогичной картиной заселенности МО и, следовательно, имеют сходную электронную структуру и близкие физико-химические характеристики.

Таким образом, МВС и ММО — это квантовомеханические методы. Для них характерны следующие общие черты в подходе к описанию химической связи:

1. Оба метода являются приближенными.
2. Для данной молекулы они приводят к сходному результирующему распределению электронов.
3. В обоих методах наиболее существенно обобществление электронной плотности связывающих электронов между ядрами и концентрирование плотности

электронного облака между ними. При этом необходимым условием служит перекрывание электронных облаков взаимодействующих атомов.

4.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Связи отличаются друг от друга как по характеру перекрывания электронных облаков, так и по свойствам симметрии.

Эта общность методов наблюдается лишь для двухцентровых связей, так как МВС в отличие от ММО не может в принципе рассматривать многоцентровые связи. Каждый из обсуждаемых методов обладает своими преимуществами и недостатками. Метод МО — более общий и универсальный. Его представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих все ядра системы, прогрессивны и физически адекватны. Кроме того, ММО также объясняет стехиометрию и геометрию молекулы. Стехиометрия обусловлена квантовомеханическим характером электронных состояний, который проявляется не только в дискретности их энергий, но и в прерывности пространственного распределения электронного заряда. Геометрия же молекулы определяется не гибридизацией АО (как в МВС), а положением минимума на энергетической поверхности при изменении межатомных расстояний, углов и т. п.

Однако эти представления, а также основная идея ММО о делокализованных орбиталях непривычны обычному химическому мышлению о локализации химической связи, т. е. об одной, двух или трех парах электронов, связывающих только два атома и не участвующих в связывании других атомов той же молекулы. Кроме того, ММО трактует молекулу в целом, тогда как для химии более важны характеристики ее отдельных атомных сочетаний: валентных связей и фрагментов молекулы. В то же время ММО автоматически учитывает возбужденные состояния молекул, чего нельзя сказать относительно МВС.

В настоящее время надо полагать, что обсуждаемые методы (МВС и ММО) не исключают один другого, а взаимно дополняют. Основные идеи ММО были высказаны почти одновременно с концепциями МВС в 20-х годах нашего века. Однако долгое время ММО находился в забвении только потому, что он далек от языка химических структурных формул. Между тем успешное решение практических задач химии по синтезу новых веществ с заданными свойствами целиком и полностью основывается на сведениях о строении искомых веществ. Поэтому и поныне теоретической основой химической практики остается МВС, наглядным выражением которого являются химическое и кристаллохимическое строение веществ. В целом и МВС и ММО — квантовохимическое обоснование и дальнейшее развитие теории химического строения А. М. Бутлерова.

**Водородная связь** — это связь, которая образуется в молекулах (между молекулами), имеющих атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом, имеющим неподеленные электронные пары: F, O, N и реже Cl, S.

Образование водородной связи покажем на примере молекулы HF. Связь H – F в этой молекуле сильно полярна, т.к. фтор – сильно электроотрицательный элемент. Поэтому на атоме фтора образуется значительный отрицательный заряд  $\delta^-$ , а на атоме водорода – такой же по величине положительный заряд  $\delta^+$ . В результате между атомом F одной молекулы HF и атомом H другой молекулы HF возникает электростатическое притяжение, которое и приводит к образованию водородной связи, которая обозначается тремя точками:  $H^{\delta+} - F^{\delta-} \dots H^{\delta+} - F^{\delta-}$

Энергия водородной связи невелика (8 – 40 кДж/моль), т.е. она менее прочная, чем обычная ковалентная связь. В то же время образование водородной связи увеличивает температуру кипения вещества (HF, H<sub>2</sub>O и др.). Если бы между молекулами H<sub>2</sub>O не было водородных связей, то температура кипения воды была бы меньше нуля, а не 100°C, т.е. при обычных условиях (25°C, 1 атм) вода была бы в виде водяного пара. Водородная связь содержится в белках. Молекулы нуклеиновых кислот (в том числе и ДНК) тоже содержат водородную связь. Таким образом, водородная связь имеет большое биологическое значение.

**Межмолекулярное взаимодействие.** Это взаимодействие молекул подразделяется на ориентационное, индукционное и дисперсионное.

1) Ориентационное (или диполь-дипольное) взаимодействие проявляется между полярными молекулами (постоянными диполями), например, HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S и другие.

Полярные молекулы при сближении друг с другом ориентируются друг относительно друга противоположными полюсами диполей, вследствие чего наблюдается их взаимное электростатическое притяжение.

Энергия взаимодействия двух полярных молекул прямо пропорциональна произведению их дипольных моментов (M<sub>1</sub> и M<sub>2</sub>) и обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними:

$$E_{\text{ориент.}} = -2/3 \cdot (M_1^2 \cdot M_2^2 / r^6) \cdot N_A / RT, \quad (6.1)$$

где N<sub>A</sub> – постоянная Авогадро,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура, °K.

Из формулы следует, что чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем самым больше ориентационное взаимодействие. Повышение температуры уменьшает энергию ориентационного взаимодействия.

1. Индукционное взаимодействие – такое взаимодействие происходит, когда встречаются полярная молекула (HCl) и неполярная молекула (CO<sub>2</sub>). Под действием полярной молекулы неполярная молекула (CO<sub>2</sub>) поляризуется (деформируется) и становится полярной, т.е. в ней возникает (индуцируется) диполь, который в свою очередь увеличивает полярность полярной молекулы (т.е. делает ее более полярной). Индуцированный диполь притягивается к полярной молекуле.

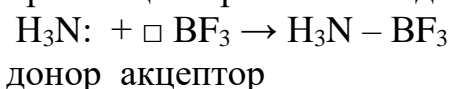
Энергия индукционного взаимодействия, т.е. взаимодействия полярной и неполярной молекул, практически не зависит от температуры, а зависит от дипольного момента молекулы (M) и поляризуемости (α) молекул: E<sub>индукц.</sub> = - (2 · α M<sup>2</sup>) / r<sup>6</sup>. Поляризуемость (α) характеризует способность молекул к деформации (поляризации).

2. Дисперсионное взаимодействие обусловлено взаимодействием молекул друг с другом за счет их мгновенных микродиполей. Это взаимодействие универсально, т.е. действует между всеми атомами и молекулами независимо от их строения. Оно практически полностью определяет взаимное притяжение молекул в веществах неполярных и со слабо поляризуемыми молекулами (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He). Чем более полярна или поляризуема молекула, тем сильнее будут проявляться ориентационное и индукционное взаимодействия.

Силы межмолекулярного взаимодействия называются силами Ван-дер-Ваальса, они гораздо слабее ковалентных и ионных связей и находятся в пределах

$0 \div 20$  кДж/моль. Эти силы обуславливают агрегацию вещества – превращение газообразного вещества в жидкое и далее в твердое состояние. Они обуславливают также явление адсорбции и имеют большое значение в каталитических процессах.

Рассмотренные три вида межмолекулярного взаимодействия относятся к электростатическому взаимодействию молекул. Кроме того, между молекулами может осуществляться донорно-акцепторное взаимодействие.



Энергия межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия колеблется в широком интервале значений: от 5 кДж/моль до 250 кДж/моль, т.е. может быть близка как к энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, так и к энергии обычных межатомных ковалентных связей.

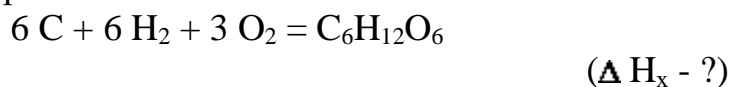
## Лекция 7: Элементы химической термодинамики

1. Понятия и определения химической термодинамики.
2. Изменение энтальпии в химических реакциях.
3. Изменение энтропии в химических реакциях.

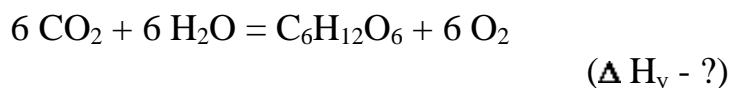
### 1. Понятия и определения химической термодинамики.

*Химическая термодинамика* – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Термин предложил в 1851 г. Англ. Уильям Томсон (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907), когда сформулировал второе начало. Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус (1822-1888) – нем., называл новую науку «механической теорией тепла». В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика), химическую термодинамику можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества. Такое описание требует значительно меньше исходных данных.

Пример: энтальпию образования глюкозы нельзя определить прямым экспериментом:



такая реакция невозможна



реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами.

Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:

1.  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   
 $H_1 = -394$  кДж
2.  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$   
 $H_2 = -242$  кДж
3.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$   
 $H_3 = -2816$  кДж

Складываем уравнения, «разворачивая» третье, тогда



$$H_x = 6 H_1 + 6 H_2 - H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ кДж/моль}$$

При решении не использованы никакие данные по строению глюкозы; не рассматривался также механизм ее горения.

Конкретный объект термодинамического исследования называют термодинамической системой или просто системой, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями. Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

Для того, чтобы систему можно было описать термодинамически, она должна состоять из большого числа частиц – соответствовать законам статистики. Если в системе есть реальные *поверхности раздела*, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз. Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход. Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. По уровням взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы принято делить на:

- открытые – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);
- закрытые – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;
- изолированные – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате).

Свойства системы разделяют на экстенсивные (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и интенсивные (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т.п. Совокупность свойств системы определяет ее состояние. Многие свойства взаимосвязаны, поэтому для гомогенной однокомпонентной системы с известным количеством вещества  $n$  достаточно выбрать для характеристики состояния *два из трех* свойств: температуру  $T$ , давление  $p$  и объем  $V$ . Связывающее свойства уравнение называют уравнением состояния, для идеального газа это:  $pV = nRT$ . Наиболее важны для расчетов – функции состояния – такие термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями. Процесс в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность равновесных состояний системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий. Например, работа реактивного двигателя – это последовательность почти равновесных процессов в каждом малом

сечении двигателя (быстрые реакции быстро устанавливают равновесие). В расчетах используют численные данные (табличные) о термодинамических свойствах веществ. Даже небольшие наборы таких данных позволяют рассчитывать множество различных процессов. Для расчета равновесного состава не требуется записывать уравнения возможных химических реакций, достаточно учесть все вещества, которые могут в принципе составлять равновесную смесь. Таким образом, химическая термодинамика не дает чисто расчетного (неэмпирического) ответа на вопрос «почему?» и тем более «как?»; она решает задачи по принципу «если ..., то ...».

## 2. Изменение энтальпии в химических реакциях.

В большинстве курсов химической термодинамики рассматривается три закона. Однако для строгого определения термического равновесия в 1931 г. Англ. Р. Фаулер сформулировал закон, который называют **нулевым**: *Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.*

**Первый закон термодинамики** – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки: *Энергия не создается и не уничтожается. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Энергетический эффект химической реакции может проявляться как чисто тепловой, связанный с изменением внутренней энергии системы, например реакция нейтрализации в разбавленном растворе:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + 57 \text{ кДж}$

Для этого случая можно записать, что весь тепловой эффект  $Q$  при постоянном объеме равен изменению внутренней энергии

$$U: Q_v = U$$

Однако если смешать в пробирке водные растворы карбоната натрия и соляной кислоты и быстро закрыть пробирку пробкой, то через некоторое время система совершит механическую работу, «выстрелив» пробкой. При этом температура растворов после реакции практически не изменяется. Работа совершается, когда повышенное давление в закрытой пробирке уравнивается с атмосферным после вылетания пробки. Таким образом, можно описать работу, как работу расширения газа, совершенную при постоянном давлении (*изобарный процесс*):  $p \Delta V$

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:  $Q_p = U + p \Delta V$

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать *функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе*. Эта функция называется энтальпия (от греч. «энтальпо» – нагреваю):

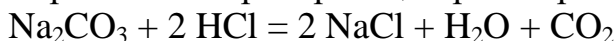
$$Q_p = H = U + p \Delta V$$

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

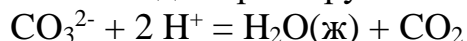
Существуют обширные таблицы, содержащие данные по стандартным энтальпиям образования веществ  $H^\circ_{298}$ . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования 1 моль их из простых веществ, взятых в

наиболее устойчивой модификации (кроме белого фосфора – не самой устойчивой, а самой воспроизводимой формы фосфора) при 1 атм ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1 М (1 моль/л). В принципе, можно попытаться вычислить абсолютные значения энтальпий для химии (тепловой эффект образования 1 моль соединения из бесконечно удаленных атомов, взятых при 0°K) или для физики (исходя из элементарных частиц, взятых при 0°K), но для реальных расчетов общепринятый произвольный уровень отсчета вполне удобен. Знак энтальпии определяется «с точки зрения» самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

Вернемся теперь к реакции раствора соды с раствором соляной кислоты:



Для такой записи мы скорее всего не найдем нужных табличных данных – есть значения  $H^\circ_{298}$  для твердых солей и газообразного хлороводорода, а наша реакция происходила при сливании двух растворов. Чтобы произвести правильный расчет, нужно определить, что на самом деле реагирует:



$H^\circ_{298}$ , кДж/моль    -677      0      -286      -394

По закону Гесса получаем для реакции  $H^\circ_{298} = -3$  кДж.

### 3. Изменение энтропии в химических реакциях.

Вполне очевидно, что реакции с суммарным уменьшением энтальпии (экзотермические) могут идти самопроизвольно, как катящийся с горы камень. Однако хорошо известно, что самопроизвольно идут также некоторые реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии и охлаждением реактора (эндотермические).

Для характеристики эндотермических процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая функция состояния – энтропия (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение»). Изменение энтропии равно (по определению) минимальной теплоте, подводимой к системе в обратимом (все промежуточные состояния равновесны) изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру процесса:

$$S = Q_{\text{мин.}}/T$$

На данном этапе изучения термодинамики следует принять как постулат, что *существует некоторое экстенсивное свойство системы S, называемое энтропией, изменение которого так связано с процессами в системе:*

В самопроизвольном процессе  $S > Q_{\text{мин.}}/T$

В равновесном процессе  $S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе  $S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для изолированной системы, где  $dQ = 0$ , получим:

В самопроизвольном процессе  $S > 0$

В равновесном процессе  $S = 0$

В несамопроизвольном процессе  $S < 0$

В общем случае *энтропия изолированной системы или увеличивается, или остается постоянной:*

Понятие энтропии возникло из полученных ранее формулировок второго закона (начала) термодинамики. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы. Второе начало по У. Томсону (1851): «в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара». По Р. Клаузиусу (1850): «*теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более тепловому*» или: «невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое».

Самая ранняя формулировка второго начала термодинамики появилась раньше первого начала, на основании работы фр. С. Карно (1824) и ее математической интерпретации фр. Э. Клапейроном (1834) как КПД идеальной тепловой машины:

$$\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$$

Карно и Клапейрон сформулировали закон сохранения *теплорода* – невесомой неуничтожимой жидкости, содержание которой определяет температуру тела. Теория теплорода господствовала в термодинамике до середины XIX века, при этом законы и соотношения, выведенные на основе представлений о теплороде, оказались действительными и в рамках молекулярно-кинетической теории теплоты. В 1911 г. Макс Планк предложил следующий постулат: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Этот постулат может быть объяснен статистической термодинамикой, согласно которой энтропия есть мера беспорядочности системы на микроуровне:  $S = k_b \ln W$  «уравнение Больцмана», выведено М. Планком в 1900 г.  $W$  – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.  $k_b = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град – постоянная Больцмана. В 1872 г. Л. Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности*.

Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для систем космического масштаба. Вторым закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света. Введение энтропии дало возможность установить критерии, позволяющие определить направление и глубину протекания любого химического процесса (для большого числа частиц в равновесии). Макроскопические системы достигают равновесия, когда изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей:

При постоянном объеме и температуре:

$U_v = T S_v$  или  $(U-TS) F = 0$  энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал

При постоянном давлении и температуре:

$H_p = T S_p$  или  $(H-TS) G = 0$  энергия Гиббса или свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал

Изменение энергии Гиббса как критерий возможности химической реакции

Для данной температуры  $G = H - T S$

При  $G < 0$  реакция возможна;

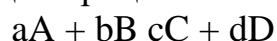
при  $G > 0$  реакция невозможна;  
 при  $G = 0$  система находится в равновесии.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

Знак $H$	+	-	-	+
Знак $S$	-	+	-	+
Возможность самопроизвольной реакции	Нет	Да	Зависит от соотношения $H$ и $T S$	

Имеются обширные табличные данные по стандартным значениям  $G^0$  и  $S^0$  (для энтропии по третьему закону есть нулевой уровень отсчета и соответственно абсолютные значения), позволяющие вычислить  $G^0$  реакции.

В случае, если температура отличается от 298 К и концентрации реагентов – от 1 М, для процесса в общем виде:



$$G = G^0 + RT \ln\left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}\right)$$

В положении равновесия  $G = 0$  и  $G^0 = -RT \ln K_p$ , где

$$K_p = \frac{[C]_{\text{равн}}^c [D]_{\text{равн}}^d}{[A]_{\text{равн}}^a [B]_{\text{равн}}^b} \text{ константа равновесия}$$

$$K_p = \exp(-G^0/RT)$$

Пользуясь приведенными формулами, можно определить температуру, начиная с которой эндотермическая реакция, при которой возрастает энтропия, становится легко осуществимой. Температура определяется из условия:

$$G^0 = H^0 - T S^0 = 0; T = H^0 / S^0$$

Следует учесть, что для точных расчетов при температурах, заметно отличающихся от 298 К, необходимо использовать для всех термодинамических функций их зависимости от температуры. Например, для реакции:  $2 \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$

В первом приближении  $H^0 = 48,3$  ккал/моль  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  
 во втором приближении  $H_T = 46370 + 6,47T$  кал/моль

## Лекция 8: Энергетика и направление химических реакций

1. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса.
2. Энтропия системы. Уравнение Больцмана.
3. Энергия Гиббса. Направления химических реакций.

### 1. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса.

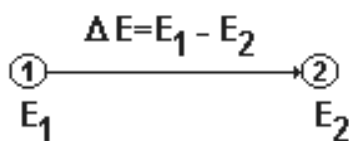
Почти все химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии в виде тепла, света, электричества, механической энергии (взрыв) и др. Поглощение или выделение энергии связано с тем, что при протекании реакций одни связи разрываются (в исходных молекулах), на что необходимо затратить энергию. Другие связи образуются (в образующихся молекулах), при этом энергия выделяется. Реакции, протекающие с выделением энергии, называются *экзотермическими*

(например,  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ ). Реакции, при протекании которых энергия поглощается, называются *эндотермическими* (например,  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} - Q$ ).

*Система* – это тело или группа тел, связанных между собой и мысленно или физически выделенных из окружающей среды.

*Внутренняя энергия системы* ( $E$ ) – это общий запас энергии системы, включая сюда все виды энергии молекул, атомов, электронов и энергию внутри ядра (кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом).

Внутренняя энергия тела (или системы) зависит от природы тела (водород, вода), массы тела и условий существования данного тела (температура, давление). Абсолютное значение « $E$ » тела измерить пока нельзя. Обычно измеряют изменение внутренней энергии  $\Delta E$ , происходящее в процессе перехода системы из первого состояния во второе, например:



Энтальпия ( $H$ ) связана с внутренней энергией ( $E$ ) соотношением:

$$H = E + pV, \tag{8.1}$$

где  $p$  – давление,  
 $V$  – объем системы.

Абсолютное значение  $H$  (как и  $E$ ) измерить нельзя, а измеряют только изменение  $\Delta H = H_2 - H_1$  для какого-либо процесса (аналогично  $\Delta E$ ).

$H$  и  $E$  – это функции, характеризующие состояние системы, поэтому  $\Delta H$  и  $\Delta E$  не зависят от пути процесса, а зависят только от начального ( $H_1$  и  $E_1$ ) и конечного ( $H_2$  и  $E_2$ ) состояний системы.

Единицы измерения  $\Delta H$  и  $\Delta E$  – это Дж, кДж, кал и ккал.

Для эндотермических процессов  $\Delta H > 0$ , а для экзотермических процессов  $\Delta H < 0$ .

#### Тепловые эффекты химических реакций.

Почти все химические реакции сопровождаются тепловым эффектом. *Тепловой эффект* – это количество выделяемого или поглощаемого тепла в реакции, протекающей при определенных условиях. Тепловой эффект приводится обычно для одного моля основного вещества и измеряется в Дж, кДж, килокалориях (ккал), причем  $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$ .

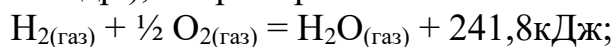
Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется *термохимией*.

Обычно все процессы проводятся или в закрытом сосуде, т.е. при постоянном объеме (изохорные процессы, когда  $V = \text{const}$ ) или в открытом сосуде, т.е. при постоянном давлении (изобарные процессы, когда  $p = \text{const}$ ). При этом тепловой эффект изохорно-изотермического процесса (когда  $V$  и  $T$  постоянны) равен изменению внутренней энергии, т.е.  $Q_v = - \Delta E$ , а изобарно-изотермического процесса (когда  $p$  и  $T$  постоянны) тепловой эффект равен изменению энтальпии, т.е.  $Q_p = - \Delta H$ .

Тепловые эффекты реакций можно включать в уравнения реакций.

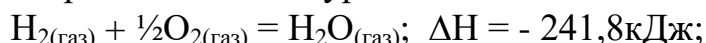
Химические уравнения, записанные с указанием теплового эффекта, называются *термохимическими*.

Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс для экзотермической реакции и со знаком минус для эндотермической реакции, причем термохимические уравнения могут иметь дробные коэффициенты (1/2, 3/2 и др.), например:



Тепловые эффекты в приведенных примерах записаны термохимическим способом и обозначаются Q, т.е. для первой реакции  $Q = + 241,8\text{кДж}$ , а для второй реакции  $Q = - 180,8\text{кДж}$ .

Тепловые эффекты реакций можно выражать через  $\Delta H$ , причем  $\Delta H = - Q$ . В этом случае термохимические уравнения записывают так:



### Закон Гесса.

Для расчетов тепловых эффектов различных процессов используется закон, установленный русским ученым Гессом в 1840 году:

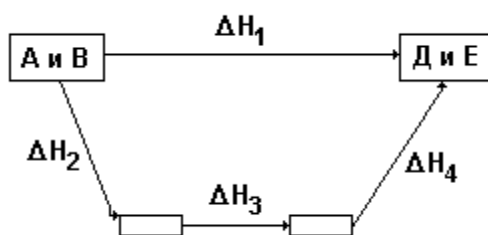
Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояния веществ, участвующих в реакции.

Это основной закон термохимии. Закон Гесса выполняется только для процессов, протекающих при следующих условиях:

а)  $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$  (т.е. изохорно-изотермический процесс);

б)  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  (т.е. изобарно-изотермический процесс).

Пример использования закона Гесса: из исходных веществ А и В можно получить конечные продукты Д и Е двумя путями: 1 путь – сразу по одной реакции из А и В получаются продукты Д и Е, причем тепловой эффект этой реакции равен  $\Delta H_1$ ; 2 путь – вещества Д и Е получаются из А и В в несколько реакций, тепловые эффекты которых равны  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  и  $\Delta H_4$ .



Закон Гесса утверждает, что тепловые эффекты будут связаны таким соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (8.2)$$

При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используются энтальпии образования и энтальпии сгорания веществ.

Энтальпия образования вещества – это изменение энтальпии реакции образования одного моля вещества из простых веществ, например:



т.е. энтальпия образования газообразной воды при стандартных условиях равна -241,8 кДж на 1 моль воды. Для различных веществ энтальпии образования приводятся в справочниках при стандартных условиях (т.е. при температуре 298К и давлении 1 атм. Или  $1,013 \cdot 10^5$  Па) и обозначается как  $\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ обр.}}$ . Отметим, что энтальпии образования простых веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.) равны нулю.

*Энтальпия сгорания вещества* – это изменение энтальпии реакции окисления одного моля вещества кислородом до образования его конечных продуктов окисления. Стандартные энтальпии сгорания (т.е. при 298К и 1 атм.) обозначаются  $\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ сгор.}}$ . И приводятся для различных веществ в справочниках.

Если известны энтальпии образования веществ, участвующих в реакции, то на основании закона Гесса можно рассчитывать тепловой эффект этой реакции следующим образом:

**Изменение энтальпии реакции (т.е. тепловой эффект реакции) равно сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образований исходных веществ (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).**

Например, для реакции  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow d\text{D} + e\text{E}$  получаем:

$$\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ обр. (D)}} + e \cdot \Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ обр. (E)}}) - (a \cdot \Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ обр. (A)}} + b \cdot \Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ обр. (B)}}).$$

Подставляя численные значения энтальпий образования продуктов реакции D и E и исходных веществ A и B, найденные в справочнике, определяем тепловой эффект этой реакции  $\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$  (при стандартных условиях).

Тепловой эффект реакции можно определить и по энтальпиям сгорания веществ, а именно:

Изменение энтальпии реакции равно сумме энтальпий сгорания исходных веществ минус сумма энтальпий сгорания продуктов реакции (при этом учитываются коэффициенты в уравнении реакции).

**Например, для реакции  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow d\text{D} + e\text{E}$  получаем:**

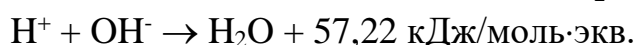
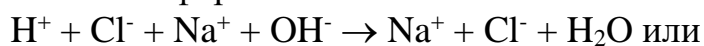
$$\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ р-ции}} = (a\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ сгор. (A)}} + b\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ сгор. (B)}}) - (d\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ сгор. (D)}} + e\Delta\text{H}^{\circ}_{298 \text{ сгор. (E)}}).$$

Это есть тепловой эффект реакции нейтрализации 1 моля эквивалента кислоты 1 молем эквивалента основания.

Если взять сильную кислоту HCl и сильное основание NaOH, то уравнение реакции нейтрализации имеет вид:



В ионной форме:



Таким образом, реакция нейтрализации сильной кислоты и сильного основания сводится к образованию  $\text{H}_2\text{O}$  из ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  и тепловой эффект этой реакции постоянный и равен 57,22 кДж/моль·экв., а изменение энтальпии  $\Delta\text{H}^{\circ}_{298} = -57,22$  кДж/моль·экв.

Таким образом, энтальпия нейтрализации сильных кислот и сильных оснований (рассчитанная на 1 моль эквивалента кислоты и основания) постоянная и равна  $\Delta\text{H}^{\circ}_{298} = -57,22$  кДж/моль·экв. (или  $-13,75$  ккал/моль·экв.).



При нейтрализации слабых кислот ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и др.) и слабых оснований ( $\text{NH}_3$  и др.) энтальпия нейтрализации меньше (по абсолютной величине), так как при этом затрачивается энергия на ионизацию кислоты или основания.

## 2. Энтропия системы. Уравнение Больцмана.

Энтропия есть мера неупорядоченности (беспорядка) системы. Чем больше беспорядок системы, тем больше численное значение энтропии, а значит, это состояние системы будет наиболее вероятным. Поэтому, все процессы, связанные с увеличением беспорядка в системе, сопровождаются возрастанием энтропии: расширение газа, растворение твердых веществ в жидкости, плавление твердого вещества, кипение жидкости. И, наоборот, все процессы, связанные с увеличением в системе упорядоченности (т.е. уменьшением беспорядоченности) сопровождаются уменьшением энтропии: охлаждение газа, сжатие газа, кристаллизация и др.

Энтропия рассчитывается по уравнению Больцмана:

$$S = K \cdot \ln W, \quad (8.3)$$

где  $S$  – энтропия системы;

$K$  – постоянная Больцмана ( $K = R/N_0$ , где  $R$  – газовая постоянная, а  $N_0$  – число Авагадро);

$W$  – вероятность состояния системы ( $W$  обычно имеет очень большие значения).

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, и обычно она относится к 1 молю вещества, поэтому выражается в Дж/моль·К. В справочниках приведены стандартные энтропии веществ, то есть при 298 К и давлении 1 атм. Или  $1,013 \cdot 10^5$  Па (обозначается  $S^\circ_{298}$ ). Энтропия простых веществ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.) не равна нулю и тоже приводится в справочниках.

Отметим, что энтропия вещества в газообразном состоянии значительно больше, чем в жидком состоянии, а в жидком состоянии больше, чем в твердом состоянии (во всех случаях берем 1 моль данного вещества). Например,

$$S_{\text{H}_2\text{O}(\text{газ})} \gg S_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} > S_{\text{H}_2\text{O}(\text{тв})}$$

**Изменение энтропии реакции ( $\Delta S^\circ_{298}$  реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции минус сумма энтропий исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции).**

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD + eE$  получаем:

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta S^\circ_{298 (D)} + e \cdot \Delta S^\circ_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta S^\circ_{298 (A)} + b \cdot \Delta S^\circ_{298 (B)}).$$

Стандартные энтропии веществ  $S^\circ_{298 (D)}$ ,  $S^\circ_{298 (E)}$  и так далее находят в справочниках.

## 3. Энергия Гиббса. Направления химических реакций.

Для определения возможности и направления протекания химической реакции существуют два фактора: энтальпийный фактор ( $\Delta H$ ) и энтропийный фактор ( $\Delta S$ ). Если изменение энтальпии химической реакции  $\Delta H < 0$ , то энтальпийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении, то есть

слева направо ( $\rightarrow$ ), а если  $\Delta H > 0$ , то энтальпийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

Если изменение энтропии химической реакции  $\Delta S > 0$ , то энтропийный фактор способствует самопроизвольному протеканию реакции в прямом направлении ( $\rightarrow$ ), а если  $\Delta S < 0$ , то энтропийный фактор способствует протеканию реакции в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

Влияние обоих факторов (то есть  $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) на направление протекания химических реакций учитывает изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ , которое равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (8.4)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса химической реакции;

$\Delta H$  и  $\Delta S$  – это изменение энтальпии и энтропии химической реакции;

$T$  – температура в  $^{\circ}\text{K}$ .

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  служит критерием самопроизвольного протекания изобарно-изотермических реакций (то есть реакций при постоянной температуре и постоянном давлении), а именно:

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса уменьшается, то есть изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G < 0$ .

1) Если  $\Delta G < 0$ , то реакция возможна в прямом направлении ( $\rightarrow$ ).

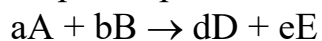
2) Если  $\Delta G > 0$ , то реакция возможна в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

3) Если  $\Delta G = 0$ , то наступило состояние термодинамического равновесия.

Таким образом, чтобы определить направление реакции, надо рассчитать изменение энергии Гиббса этой реакции ( $\Delta G_{\text{реакции}}$ ). Для расчета  $\Delta G_{\text{реакции}}$  используются энергии Гиббса образования веществ при стандартных условиях  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , которые приводятся в справочниках.

**Энергия Гиббса образования вещества** – это изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля вещества из простых веществ. Обозначается  $\Delta G^{\circ}_{298}$  и относится к 1 молю вещества при стандартных условиях; обычно выражается в кДж/моль. При этом для простых веществ  $\Delta G^{\circ}_{298}$  равно нулю.

Изменение энергии Гиббса химической реакции ( $\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}}$ ) равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции минус сумма энергий Гиббса образования исходных веществ (с учетом коэффициентов в уравнении реакции). Например, для реакции:



$$\Delta G^{\circ}_{298 \text{ реакции}} = (d \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (D)} + e \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (E)}) - (a \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (A)} + b \cdot \Delta G^{\circ}_{298 (B)}).$$

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать также, определив изменение энтальпии реакции ( $\Delta H_{\text{реакции}}$ ) и изменение энтропии реакции ( $\Delta S_{\text{реакции}}$ ), то есть  $\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{реакции}} - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}$ .

**Пример.** Рассчитать при 298 К изменение энтальпии, энтропии и изменение энергии Гиббса реакции  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ , если даны энтальпии образования и энтропии веществ, участвующих в данной реакции.

Вещество	$\Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/моль·К
NO <sub>2</sub>	33,5	240,2
N <sub>2</sub> O	9,6	303,8

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}}(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta H^\circ_{298 \text{ обр.}}(\text{NO}_2) = 9,6 - 2 \cdot 33,5 = -57,4 \text{ кДж} (-57400 \text{ Дж});$$

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = S^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^\circ_{298}(\text{NO}_2) = 303,8 - 2 \cdot 240,2 = -176,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} = \Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} - T \cdot \Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = -57400 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot (-176,6 \text{ Дж/К}) = -4773,2 \text{ Дж}.$$

Так как  $\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} < 0$ , то при 298 К данная реакция возможна в прямом направлении.

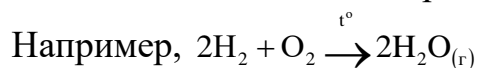
## Лекция 9: Скорость химических реакций

1. Основные понятия химической кинетики.
2. Зависимость скорости реакции от концентрации веществ.
3. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

### 1. Основные понятия химической кинетики.

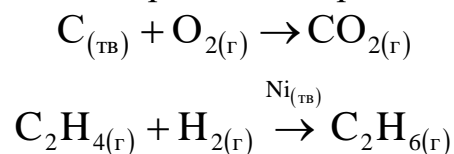
Реакции бывают гомогенные и гетерогенные.

*Гомогенная реакция* – это реакция, протекающая в пределах одной фазы. Примером гомогенной реакции является любая реакция, протекающая в растворе (например, реакция нейтрализации между кислотой и щелочью) и когда все компоненты находятся в газообразном состоянии.



Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы и ее скорость зависит от объема системы.

*Гетерогенная реакция* – это реакция, протекающая на поверхности раздела фаз, то есть когда реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях или же любая реакция, протекающая на поверхности твердого катализатора. Например,



Скорость гетерогенной реакции зависит от площади поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется число актов химического взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема системы (это для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (это для гетерогенных реакций):

$$v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta v}{V \cdot \Delta t} \quad \text{и} \quad v_{\text{гетер.}} = \pm \frac{\Delta v}{S \cdot \Delta t},$$

где  $\Delta v$  - изменение числа молей исходного вещества или продукта реакции за время  $\Delta t$ ;

V – объем гомогенной системы;

S – площадь поверхности раздела фаз для гетерогенной системы.

В случае гомогенной реакции  $\frac{\Delta v}{V} = \Delta c$ , поэтому  $v_{\text{гомог.}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$ , то есть

скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации ( $\Delta c$ ) исходного вещества или продукта реакции в единицу времени ( $\Delta t$ ).

Есть средняя и мгновенная скорости реакции.

*Средняя скорость* реакции, равная  $v_{\text{средняя}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ , это скорость

реакции за данный промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$  и ее значение зависит от промежутка времени  $\Delta t$ . Чем меньше значение  $\Delta t$ , тем точнее определена средняя скорость.

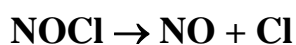
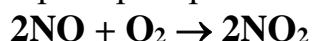
*Мгновенная или истинная скорость реакции* – это скорость реакции в данный момент времени, когда  $\Delta t$  стремится к нулю, то есть:

$$v_{\text{мгновенная}} = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{или} \quad v_{\text{мгновенная}} = \pm \frac{dc}{dt}$$

Химические реакции по сложности делятся на простые и сложные.

*Простые реакции* – это реакции, протекающие в одну стадию. Они еще называются одностадийными, элементарными или изолированными реакциями. Уравнение этой стадии совпадает с уравнением реакции в целом.

Примеры простых реакций:



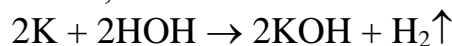
Но простых реакций очень мало. Большинство химических реакций являются сложными.

*Сложные реакции* – это реакции, протекающие в две и более стадий, то есть они состоят из двух и большего числа простых реакций, которые связаны между собой. Таких реакций большинство. К сложным реакциям относятся параллельные, последовательные, сопряженные и другие реакции.

Скорость химических реакций зависит от многих факторов.

Скорость реакции зависит:

1) от природы реагирующих веществ. Например, металлический калий с водой реагирует с большей скоростью, чем металлический натрий:



2) от концентрации реагирующих веществ. С повышением концентрации веществ скорость реакции увеличивается (см. ниже);

3) от давления (для реакций с участием газообразных веществ). С повышением давления в системе путем сжатия газов концентрация газообразных веществ увеличивается, а значит скорость реакции тоже увеличивается.

4) от температуры. Для большинства реакций при увеличении температуры скорость реакции увеличивается (см. ниже);

5) от присутствия катализатора. Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции;

6) от степени измельчения (степени дисперсности) твердых веществ. С увеличением степени измельчения твердого вещества скорость реакции увеличивается. Например, порошок мела ( $\text{CaCO}_3$ ) реагирует с соляной кислотой с более высокой скоростью, чем кусочек мела по реакции:



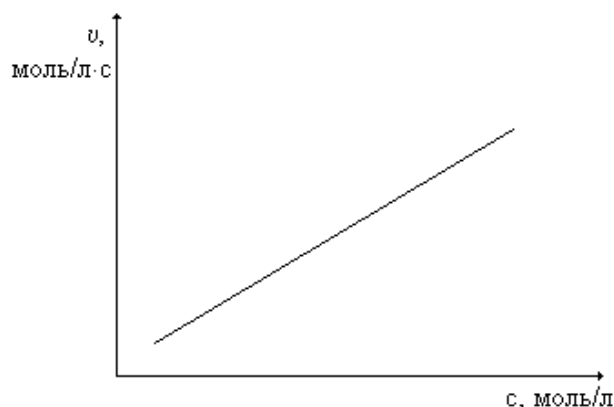
7) от природы растворителя, в котором проводится данная реакция (если реакция протекает в растворе);

8) от интенсивности света (для фотохимических реакций, идущих под действием света);

9) от формы и размера сосуда, в котором проводится реакция (для цепных реакций).

## 2. Зависимость скорости реакции от концентрации веществ.

Скорость реакции возрастает с увеличением числа столкновений реагирующих веществ в единицу времени и в единице объема системы, в которой проводится реакция. Поэтому, чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше число таких столкновений, а, следовательно, больше будет скорость реакции. Таким образом, с повышением концентрации реагирующих веществ ( $c$ , моль/л) скорость реакции ( $v$ ) будет увеличиваться.



Закон, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих (то есть исходных) веществ, называется *законом действующих масс* (установлен в 1867 г.), который формулируется так:

При постоянной температуре скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (причем концентрации берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции).

Например, для гомогенной реакции:



закон действующих масс (то есть выражение скорости реакции) имеет вид:

$$v = k \cdot c_{\text{A}}^n \cdot c_{\text{B}}^m \quad \text{или} \quad v = K \cdot [\text{A}]^n \cdot [\text{B}]^m, \quad (9.1)$$

где  $v$  - скорость гомогенной реакции,

$c_{\text{A}}$  и  $c_{\text{B}}$  – концентрации веществ А и В (моль/л),

$k$  – коэффициент пропорциональности, он называется константой скорости реакции, которая характеризует реакционную способность реагирующих веществ.

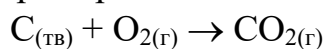
Из уравнения  $v = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$  следует, что если  $C_A = C_B = 1$  моль/л, то  $k = v$ , то есть константа скорости реакции ( $k$ ) численно равна скорости реакции ( $v$ ), когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Величина константы скорости  $k$  *зависит*:

- 1) от природы реагирующих веществ;
- 2) от температуры (с повышением температуры значение  $k$  увеличивается);
- 3) от присутствия катализатора.

Величина константы скорости  $k$  *не зависит* от концентрации реагирующих веществ.

Для гетерогенной реакции, например:



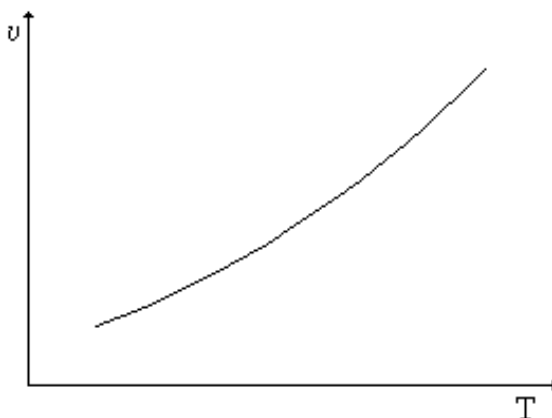
выражение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k \cdot c_{O_2}$$

При этом концентрация твердого углерода будет практически постоянной величиной, поэтому на скорость реакции влиять не будет и поэтому в выражение скорости реакции не входит.

### 3. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

При повышении температуры скорость большинства реакций увеличивается. Зависимость скорости реакции от температуры можно изобразить на графике:



Однако некоторые реакции с увеличением температуры замедляются, например, реакции с участием ферментов. При повышении температуры фермент уменьшает свою каталитическую активность, поэтому скорость реакции тоже уменьшается.

Зависимость скорости реакции от температуры можно выразить с помощью приближенного **правила Вант-Гоффа** (1884 г.), которое гласит:

**При повышении температуры на каждые  $10^\circ$  скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза, то есть:**

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \gamma, \quad (9.2)$$

где  $v_t$  – скорость реакции при температуре  $t$ ;

$v_{t+10}$  – скорость реакции при температуре  $t + 10$ , то есть на  $10^\circ$  больше;

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (он показывает во сколько раз возрастает скорость реакции (или константа скорости) при повышении температуры на  $10^\circ$ ).

Если температура повысилась не на  $10^\circ$ , а изменилась с  $t_1$  до  $t_2$ , то правило Вант-Гоффа записывается так:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^n, \text{ где } n = \frac{t_2 - t_1}{10}$$

Отсюда:

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

Правило Вант-Гоффа – приближенное правило. Точную зависимость константы скорости реакции ( $k$ ) от температуры ( $T$ ) выражает **уравнение Аррениуса** (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}, \quad (9.3)$$

где  $A$  – постоянная величина для данной реакции;

$e$  – основание натурального логарифма;

$R$  – 8,314 Дж/моль·К – газовая постоянная;

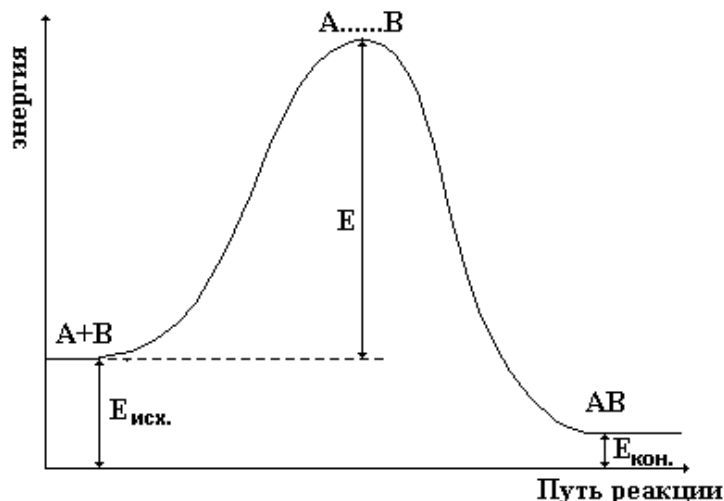
$E$  – энергия активации реакции.

**Уравнение Аррениуса можно записать в логарифмической форме:**

$$\ln k = \frac{a}{T} + b, \text{ где } a = -\frac{E}{R}, \text{ а } b = \ln A$$

Из уравнения Аррениуса следует, что с увеличением температуры ( $T$ ) значение константы скорости ( $k$ ) увеличивается. И, наоборот, чем больше энергия активации реакции ( $E$ ), то есть, чем выше энергетический барьер, тем меньше значение  $k$ .

В 1889 г. Аррениус создал теорию активных (эффективных) столкновений (соударений). По этой теории к химическому взаимодействию будут приводить лишь столкновения активных частиц, то есть частиц (молекул, ионов и др.), которые в момент столкновения друг с другом обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией всех исходных частиц реагирующих веществ. Этот избыток энергии активных частиц (по сравнению со средней энергией всех частиц) называется энергией активации, которая входила в уравнение Аррениуса (см. выше).



На рисунке на оси ординат отложена потенциальная энергия системы, а по оси абсцисс отложен путь реакции, то есть превращение исходных веществ А и В в продукты реакции АВ.

$E_{\text{исх.}}$  – средняя энергия всех исходных частиц А и В;

$E_{\text{кон.}}$  – средняя энергия частиц АВ, то есть продукта реакции;

$E$  – энергия активации реакции.

Из рисунка видно, что превращение исходных веществ А и В в продукт реакции АВ протекает через энергетический барьер. Только те молекулы А и В могут перейти в продукт АВ, которые в состоянии преодолеть этот энергетический барьер, то есть обладают избытком энергии, равной или большей, чем энергия активации.

Таким образом, энергия активации ( $E$ ) – это энергетический барьер, который отделяет исходные вещества А и В от продукта реакции АВ.

Чем больше энергия активации ( $E$ ) реакции, то есть больше высота энергетического барьера, тем меньше скорость реакции и константа скорости реакции (это следует и из уравнения Аррениуса).

Энергия активации различных реакций различна. Ее величина как раз и показывает влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Энергия активации молекулярных реакций ( $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  и др.) обычно велика. Поэтому скорость таких реакций при низких температурах, как правило, мала и для протекания таких реакций требуется нагревание, иногда очень сильное нагревание. В то же время энергия активации ионных реакций (с участием ионов, например,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ ) и радикальных реакций (с участием радикалов) обычно невелика и такие реакции протекают очень быстро, то есть скорости этих реакций большие.

## Лекция 10: Химическое равновесие

1. Понятие о химическом равновесии. Константа химического равновесия.
2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
3. Энергия активации каталитических реакций и сущность действия катализатора.



## 1. Понятие о химическом равновесии. Константа химического равновесия.

Все химические реакции делятся на необратимые и обратимые.

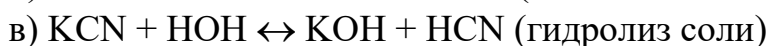
*Необратимые химические реакции* – это реакции, которые протекают в одном направлении ( $\rightarrow$ ) и протекают до конца, то есть до полного израсходования одного из исходных реагирующих веществ.



Эта реакция протекает или до полного израсходования цинка (Zn), или до полного израсходования соляной кислоты (HCl).

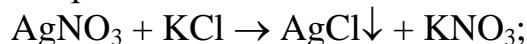
*Обратимые химические реакции* – это реакции, которые одновременно протекают и в прямом, и в обратном направлениях ( $\leftrightarrow$ ). Обратимые реакции протекают не до конца и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия.

Примеры обратимых реакций:



Признаки необратимости химической реакции:

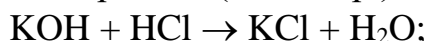
1) Образование нерастворимого осадка:



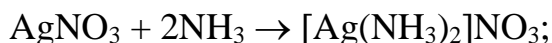
2) Выделение газа:



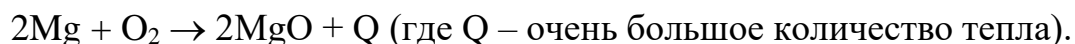
3) Образование слабого электролита ( $\text{H}_2\text{O}$  и др.):



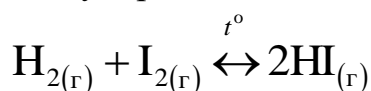
4) Образование прочных комплексов:



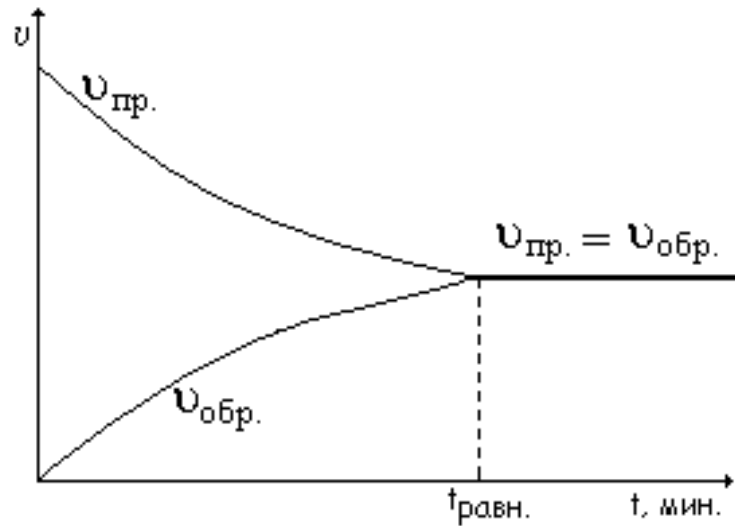
5) Выделение большого количества тепла:



Рассмотрим гомогенную обратимую реакцию:



На рисунке показано изменение скорости прямой реакции и обратной реакции с течением времени обратимой реакции.



В начальный момент времени при смешении в сосуде исходных веществ ( $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$ ) скорость прямой реакции определяется начальными концентрациями этих веществ и будет большой, а скорость обратной реакции ( $v_{\text{обр.}}$ ) равна нулю, так как концентрация продукта реакции  $\text{HI}$  в начальный момент времени равна нулю. По мере протекания прямой реакции исходные вещества  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  расходуются и поэтому их концентрации уменьшаются, в результате этого уменьшается и скорость прямой реакции ( $v_{\text{пр.}}$ ). По мере протекания прямой реакции в сосуде образуется продукт реакции  $\text{HI}$ , концентрация которого с течением времени увеличивается, поэтому и скорость обратной реакции ( $v_{\text{обр.}}$ ) тоже увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными (в момент времени  $t_{\text{равн.}}$ ), наступает (устанавливается) химическое равновесие между водородом  $\text{H}_2$ , йодом  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$ , то есть число образуемых и распавшихся молекул  $\text{HI}$  в единицу времени становятся одинаковыми, поэтому концентрации  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$  и  $\text{HI}$  с течением времени не изменяются, то есть постоянны во времени.

По закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций выражаются следующим образом:

$$v_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2},$$

$$v_{\text{обр.}} = k_{\text{обр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2$$

При наступлении химического равновесия  $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$ , откуда получаем

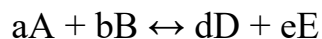
$$k_{\text{пр.}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2} = k_{\text{обр.}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \quad \text{или}$$

$$\frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Так как константы скорости  $k_{\text{пр.}}$  и  $k_{\text{обр.}}$  при данной температуре постоянны, то и их отношение  $k_{\text{пр.}}/k_{\text{обр.}}$  тоже будет постоянной величиной и называется константой химического равновесия данной реакции (обозначается большой буквой  $K$ ).

Таким образом, 
$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{обр.}}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Для гомогенной обратимой реакции в общем виде:



константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad \text{или}$$

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} - \text{закон химического равновесия или закон действующих}$$

**масс для обратимой реакции.**

Таким образом, константа химического равновесия обратимой реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (при этом концентрации веществ берутся в степенях, равных коэффициентам в уравнении обратимой реакции).

Константа равновесия (K) характеризует степень протекания прямой и обратной реакций, показывает, куда смещено химическое равновесие (влево или вправо) и характеризует выход продуктов реакции. Если K намного больше единицы (например,  $10^3$ ), то равновесие смещено вправо ( $\rightarrow$ ) и выход продуктов реакции (веществ D и E) будет большим. И, наоборот, если константа равновесия намного меньше единицы (например,  $10^{-3}$ ), то равновесие смещено влево в сторону исходных веществ ( $\leftarrow$ ), поэтому выход продуктов реакции будет мал.

Константа равновесия (K) зависит:

- 1) от природы реагирующих веществ;
- 2) от температуры.

Константа равновесия (K) не зависит:

- 1) от концентрации веществ;
- 2) от присутствия катализатора.

Константы равновесия можно выражать через концентрации (обозначается  $K_c$ ), через давления (обозначается  $K_p$ ) и через активности (обозначается  $K_a$ ).

Если обратимая реакция протекает в растворе, то константу равновесия этой реакции выражаем через равновесные концентрации веществ, то есть

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (\text{см. выше})$$

Если протекает обратимая реакция:



причем все вещества (A, B, D и E) находятся в газообразном состоянии, то константу равновесия можно выразить через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

где  $p_D$ ,  $p_E$ ,  $p_A$  и  $p_B$  – равновесные парциальные давления газообразных веществ D, E, A и B соответственно.

Для неидеальных газов (когда парциальные давления газов велики) и растворов высоких концентраций (когда концентрации «с» веществ большие) константу равновесия обратимых реакций выражают через активные концентрации веществ:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

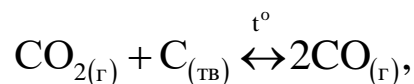
где  $a$  – активность или активная концентрация вещества, которая равна:

$$a = f \cdot c,$$

где  $c$  – истинная концентрация вещества,

$f$  – коэффициент активности.

Если рассмотрим гетерогенную обратимую реакцию, например:

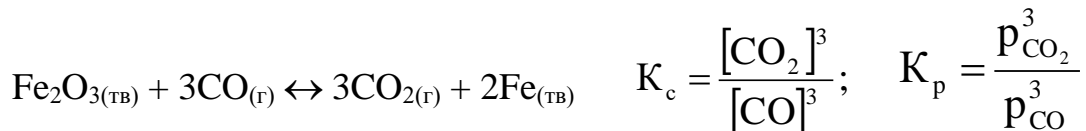
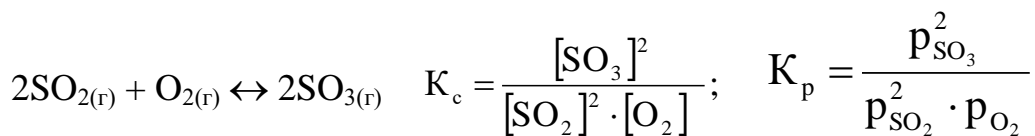
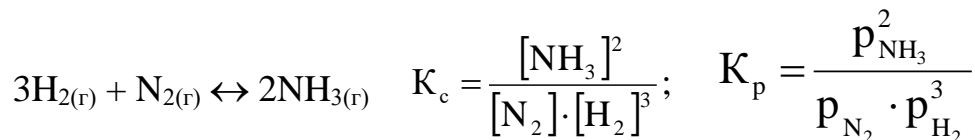


то константа равновесия будет в этом случае равна:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

Концентрация твердого углерода  $C_{(тв)}$  будет практически постоянной величиной и поэтому не входит в выражение константы равновесия.

Примеры:



По численному значению константы равновесия реакции можно сказать, куда сдвинуто равновесие обратимой реакции, то есть указать преобладающее (преимущественное) направление реакции (в прямом или обратном направлениях).

О направлении реакции можно сказать и по изменению энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$ . Поэтому  $\Delta G^\circ$  и константа равновесия связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

где  $\Delta G^\circ$  – стандартное изменение энергии Гиббса реакции;

T – абсолютная температура в градусах Кельвина;

R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К).

Из уравнения следует, что если  $\Delta G < 0$  (то есть имеет отрицательное значение), то  $K_p > 1$  и это означает, что реакция протекает преимущественно в прямом направлении ( $\rightarrow$ ). Если же  $\Delta G > 0$ , то  $K_p < 1$  и в этом случае реакция преимущественно протекает в обратном направлении ( $\leftarrow$ ).

## 2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

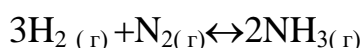
Состояние химического равновесия при данных неизменных внешних условиях сохраняется длительное время. При изменении внешних условий (изменение температуры, давления или концентрации реагирующих веществ) состояние химического равновесия нарушается и происходит смещение химического равновесия или вправо ( $\rightarrow$ ), то есть в сторону прямой реакции; или влево ( $\leftarrow$ ), то есть в сторону исходных веществ.

Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле-Шателье, который гласит:

**если изменить внешние условия (изменить температуру, давление или концентрации веществ, то химическое равновесие обратимой реакции смещается в том направлении, чтобы уменьшить внешнее воздействие.**

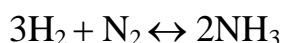
1) при повышении температуры (нагревании) равновесие обратимой реакции смещается в сторону эндотермической реакции; при понижении температуры (охлаждении) равновесие обратимой реакции смещается в сторону экзотермической реакции. Например, при нагревании равновесие обратимой реакции  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + Q$  смещается влево ( $\leftarrow$ ), а при охлаждении – вправо ( $\rightarrow$ ).

2) при повышении давления равновесие обратимой реакции смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, а при уменьшении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ. Например, при повышении давления равновесие обратимой реакции:



смещается вправо ( $\rightarrow$ ), а при понижении давления – влево ( $\leftarrow$ ).

3) при увеличении концентрации какого-либо вещества (путем его добавления) равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество реагирует, то есть расходуется. При уменьшении концентрации какого-либо вещества равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество образуется. Например, для обратимой реакции:



увеличение концентрации исходных веществ ( $\text{H}_2$  или  $\text{N}_2$ ) будет смещать равновесие вправо ( $\rightarrow$ ), а при уменьшении концентрации этих веществ – влево ( $\leftarrow$ ). При увеличении концентрации продукта реакции ( $\text{NH}_3$ ) равновесие смещается влево ( $\leftarrow$ ), а при уменьшении концентрации  $\text{NH}_3$  – вправо ( $\rightarrow$ ).

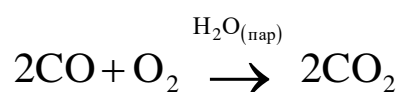
### 3. Энергия активации каталитических реакций и сущность действия катализатора.

Для изменения скорости реакций используют катализаторы.

*Катализатор* – это вещество, которое изменяет (увеличивает или уменьшает) скорость реакции, участвуя в ней, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве.

Катализатор считается *положительным*, если он увеличивает скорость реакции, и *отрицательным*, если катализатор уменьшает скорость реакции. В качестве катализатора могут быть металлы, оксиды, основания, кислоты, соли, стенки реакционного сосуда и т.д.

В случае гомогенного катализа реагирующие вещества и катализатор образуют одну фазу (газ или раствор), при этом катализатор равномерно распределен в реакционном объеме. Например, пары воды (катализатор) ускоряют реакцию окисления СО:

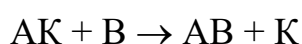
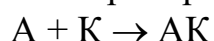


В случае гетерогенного катализа катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях.

Например,  $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \xrightarrow{\text{Ni}_{(\text{тв})}} \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ . В этом случае реакция протекает на поверхности твердого катализатора (никеля).

Рассмотрим реакцию  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$  (без катализатора).

В присутствии катализатора (К) реакция идет по-другому: в этом случае катализатор сначала реагирует с исходным веществом А (или с веществом В), образуя с ним промежуточное реакционноспособное соединение АК, которое, взаимодействуя с другим исходным веществом В, образует продукт реакции АВ, выделяя при этом катализатор в прежнем виде:



Складывая эти два уравнения, получаем  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ , то есть катализатор выделяется в свободном виде и в неизменном количестве.

В большинстве случаев действие катализатора объясняется тем, что он уменьшает энергию активации реакции. Так как энергия активации понижается, то некоторые неактивные молекулы, энергия которых была недостаточна для химического взаимодействия, теперь становятся активными, поэтому скорость реакции увеличивается.

Следует отметить, что катализатор не смещает химическое равновесие обратимой реакции, так как в одинаковой степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакций, поэтому состояние химического равновесия не нарушается и выход продуктов реакции не изменяется. Катализатор лишь ускоряет наступление химического равновесия.

## Лекция 11: Растворы

1. Определение понятия «концентрация» растворов.
2. Способы выражения состава раствора.
3. Молярные массы эквивалентов веществ.

**Раствор** – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия. Например, водный раствор KCl. Здесь 2 компонента: вода и хлорид калия.

Растворы могут находиться в трех агрегатных состояниях:

- 1) твердые растворы или сплавы – например, сплав серебра и золота;
- 2) газообразные растворы или смесь газов – например, смесь азота и кислорода;
- 3) жидкие растворы, например, водный раствор сахара, кровь, моча, желудочный сок.

Процесс растворения – это сложный физико-химический процесс, при котором наблюдается взаимодействие растворителя и растворенного вещества. Поэтому при растворении происходит как изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), так и изменение энтропии ( $\Delta S$ ).

При растворении твердого вещества в воде  $\Delta H$  может быть как меньше нуля, так и больше нуля. Например, при растворении NaOH в воде тепло выделяется ( $\Delta H < 0$ ) и раствор нагревается. При растворении  $KNO_3$  в воде тепло поглощается ( $\Delta H > 0$ ) и раствор охлаждается.

При растворении газов в воде тепло как правило выделяется, то есть  $\Delta H < 0$ .

Изменение энтропии при растворении твердых веществ (сахар, NaCl) в воде увеличивается ( $\Delta S > 0$ ), так как при растворении беспорядок в системе увеличивается. При растворении газов в воде беспорядок в системе газ-вода уменьшается, поэтому энтропия тоже уменьшается ( $\Delta S < 0$ ).

Направление процесса растворения и возможность его протекания определяется по изменению энергии Гиббса  $\Delta G$ :

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \cdot \Delta S_{\text{растворения}}$$

Процесс растворения вещества возможен и протекает *самопроизвольно* (например, сахар растворяется в воде), когда  $\Delta G < 0$ . Численное значение  $\Delta G$  показывает, как глубоко идет процесс растворения: чем отрицательнее  $\Delta G$ , тем образуется более устойчивый раствор.

Если при растворении достигнуто состояние, когда  $\Delta G = 0$ , то наступает состояние равновесия и дальше вещество растворяться не будет, то есть образовался *насыщенный* раствор.

### Растворимость веществ.

Растворимость вещества – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе до образования насыщенного раствора.

Количественно растворимость выражается *коэффициентом растворимости* – это есть масса вещества, способного растворяться в 100 граммах растворителя. Для *газов* иногда коэффициент растворимости выражают в мл газа, способного раствориться в 100 г растворителя (или в 1 литре растворителя) при данной температуре и давлении.

Растворимость веществ зависит от следующих факторов:

1) от *природы* растворенного вещества и природы растворителя. В этом случае полярные вещества ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ) лучше растворяются в полярных растворителях (вода), а неполярные вещества лучше растворяются в неполярных или малополярных растворителях.

2) от *температуры*. С повышением температуры путем нагревания растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается. Растворимость газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) в воде с повышением температуры уменьшается.

3) от *давления* (для растворимости газов).

Влияние давления на растворимость газов в жидкости описывается **законом Генри**:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью, то есть  $c = K \cdot p$ , где  $p$  – давление газа (например,  $\text{O}_2$ ) над жидкостью (например, водой);  $c$  – растворимость газа, то есть число граммов газа в единице объема жидкости;  $K$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой Генри. Он характеризует растворяющую способность данного газа: чем больше « $K$ », тем данный газ лучше растворяется в данной жидкости.

Зависимость растворимости газовой смеси (например,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  воздуха) в жидкости от парциального давления газа в этой смеси выражает **закон Генри-Дальтона**:

**Растворимость каждого компонента газовой смеси прямо пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газовой смеси**, то есть

$$c_i = K_i \cdot p_i,$$

где  $c_i$  – растворимость  $i$ -того компонента;

$p_i$  – парциальное давление  $i$ -того компонента в газовой смеси.

Например, если газовая смесь состоит из  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , то можно написать:

$$c_{\text{N}_2} = K_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{N}_2} \quad \text{и} \quad c_{\text{O}_2} = K_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}$$

Из закона Генри-Дальтона следует, что чем больше парциальное давление компонента в газовой смеси, тем больше его растворимость в жидкости (например, воде).

Присутствие электролита ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ) в воде уменьшает растворимость газов. Зависимость растворимости газа от концентрации электролита в растворе выражает закон **И.М. Сеченова**:

**Растворимость газа в чистом растворителе больше, чем в растворе электролита**, то есть:

$$\lg \frac{N_0}{N} = K \cdot c, \quad (11.1)$$

где  $N_0$  – молярная доля газа в чистом растворителе (например,  $\text{O}_2$  в чистой воде);

$N$  – молярная доля газа в растворе электролита (например,  $\text{O}_2$  в водном растворе  $\text{NaCl}$ );

$c$  – концентрация электролита в растворе (например,  $\text{NaCl}$  в воде);

$K$  – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения видно, что чем больше концентрация электролита в растворе ( $c$ ), тем меньше газа растворяется в данном растворе (то есть меньше  $N$ ).



Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Если оба компонента раствора находятся в одинаковом агрегатном состоянии (например, смешали 20 г жидкого этанола и 50 г жидкого метанола), то растворителем будет тот компонент, масса которого больше (в нашем примере – метанол). Если же смешиваются компоненты в разных агрегатных состояниях (например, жидкая вода и твердый NaCl), то растворителем будет тот компонент, который находится в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (то есть вода).

Среди многих растворителей особое место занимает вода – это универсальный растворитель, который растворяет многие вещества. Вода – самый распространенный растворитель в промышленности, сельском хозяйстве, быту, медицине и фармации, при проведении химических опытов. Многие биологические жидкости (кровь, моча, желудочный сок и т.д.) – это водные растворы, содержащие все необходимое для жизнедеятельности живых организмов.

### Способы выражения концентрации растворов.

**Концентрация растворов** – это есть содержание растворенного вещества (в молях или граммах) в определенном объеме или массе раствора или растворителя.

Существуют следующие основные способы выражения концентрации растворов:

1) *Массовая доля* растворенного вещества – это есть отношение массы растворенного вещества к массе раствора, то есть:

$$\omega_{(\text{вещества})} = \frac{m_{(\text{вещества})}}{m_{(\text{раствора})}} \cdot 100\% \quad (11.2)$$

Например, 5 г NaOH содержится в 50 г раствора.

$$\text{Тогда } \omega_{(\text{NaOH})} = \frac{m_{(\text{NaOH})}}{m_{(\text{раствора})}} \cdot 100\% = \frac{5 \text{ г}}{50 \text{ г}} \cdot 100\% = 10\%$$

Необходимо помнить, что

$$m_{(\text{раствора})} = m_{(\text{растворителя})} + m_{(\text{растворенного вещества})}$$

$$\rho_{(\text{раствора})} = \frac{m_{(\text{раствора})}}{V_{(\text{раствора})}}, \quad (11.3)$$

где  $\rho$  - плотность раствора (г/мл),

$V$  - объем раствора (мл)

2) *Молярная концентрация (или молярность)* – это отношение количества растворенного вещества ( $\nu$ ) к объему раствора ( $V$ ) или число молей растворенного вещества в 1 литре раствора. то есть:

$$c_M = \frac{\nu_{(\text{вещества})}}{V_{(\text{раствора})}} = \frac{m_{(\text{вещества})}}{M_{(\text{вещества})} \cdot V_{(\text{раствора})}},$$

где  $m$  – масса растворенного вещества

$M$  – молярная масса растворенного вещества (г/моль)

$V$  – объем раствора (л)

Например, в 500 мл раствора содержится 19,6 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$\text{Тогда } c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{19,6 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л}} = 0,4 \text{ моль/л,}$$

то есть в 1 литре раствора содержится 0,4 моль серной кислоты.

3) *Молярная концентрация эквивалента* растворенного вещества – это есть отношение количества эквивалентов (число молей эквивалентов) растворенного вещества к объему раствора (или число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора), то есть:

$$c_n = \frac{v_{\text{экв.}}(\text{вещества})}{V_{\text{(раствора)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{э}}(\text{вещества}) \cdot V_{\text{(раствора)}}},$$

где  $M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента растворенного вещества  
Например, в 100 мл раствора содержится 9,8 г серной кислоты.

$$\text{Тогда } c_n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{9,8 \text{ г}}{49 \frac{\text{г}}{\text{моль экв}} \cdot 0,1 \text{ л}} = 2 \frac{\text{моль} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \text{ или } 2 \text{ н раствор } \text{H}_2\text{SO}_4;$$

то есть в 1 литре раствора содержится 2 моль эквивалентов серной кислоты, то есть получился двухнормальный раствор серной кислоты.

4) *Молярная концентрация (или моляльность)* – это есть количество (число молей) растворенного вещества в 1 кг растворителя (или в 1000 г растворителя), то есть:

$$c_m = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{m_{\text{(растворителя)}}} = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{M_{\text{(вещества)}} \cdot m_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, в 200 г воды (то есть растворителя) растворено 4 г NaOH.

$$\text{Тогда } c_m = \frac{4 \text{ г}}{40 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ кг}} = 0,5 \text{ моль/кг}, \text{ то есть в 1 кг воды содержится } 0,5 \text{ моля NaOH}.$$

5) *Молярная доля* растворенного вещества – это отношение количества (числа молей) растворенного вещества к сумме количеств (к сумме молей) всех веществ, составляющих раствор, то есть:

$$N_{\text{(вещества)}} = \frac{v_{\text{(вещества)}}}{v_{\text{(вещества)}} + v_{\text{(растворителя)}}}$$

Например, 8 г NaOH растворено в 14,4 г воды.

$$\text{Тогда } v_{\text{(NaOH)}} = \frac{8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль};$$

$$v_{\text{(H}_2\text{O)}} = \frac{14,4 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,8 \text{ моль}.$$

$$\text{Отсюда } N_{\text{(NaOH)}} = \frac{v_{\text{(NaOH)}}}{v_{\text{(NaOH)}} + v_{\text{(H}_2\text{O)}}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль} + 0,8 \text{ моль}} = 0,2 \text{ моль},$$

то есть молярная доля NaOH в растворе равна 0,2.

6) *Титр раствора (Т)* – это есть число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора, то есть:

$$T = \frac{m_{\text{(вещества)}}}{V_{\text{(раствора)}}}$$

Например, в 100 мл раствора содержится 5 г серной кислоты.

$$\text{Тогда } T = \frac{m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{V_{(\text{раствора})}} = \frac{5 \text{ г}}{100 \text{ мл}} = 0,05 \text{ г/мл},$$

то есть в 1 мл раствора содержится 0,05 г серной кислоты.

## **Лекция 12: Теория электролитической диссоциации**

1. Электролитическая ионизация. Степень ионизации. Константа ионизации.
2. Понятие о теории сильных электролитов. Активность.
3. Кислотно-основная ионизация.

### **1. Электролитическая ионизация. Степень ионизации. Константа ионизации.**

Изучение разбавленных растворов показало, что все их общие свойства (понижение давления пара, изменение температур замерзания и кипения, величина осмотического давления) изменяются пропорционально числу частиц растворенного вещества. Эта формулировка представляет собой обобщенный закон разбавленных растворов Рауля—Вант-Гоффа. Эта общая закономерность оказалась справедливой для растворов органических веществ в воде и для растворов в органических растворителях. При исследовании водных растворов солей, кислот, оснований было обнаружено, что изменение соответствующего свойства в зависимости от состава раствора значительно превышает ожидаемую величину. Например, понижение температуры замерзания моляльного раствора NaCl превышает почти в два раза криоскопическую постоянную для воды ( $3,36^\circ$  вместо  $1,86^\circ$ ). Это свидетельствует о том, что число частиц в водных растворах кислот, оснований и солей не соответствует молярной концентрации раствора.

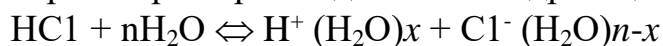
Кроме того, растворы, для которых характерны отклонения от законов разбавленных растворов, обладают значительной электропроводностью в отличие от водных растворов некоторых органических веществ. Это можно было объяснить наличием в растворе заряженных частиц. Растворы, проводящие электрический ток, были названы электролитами.

Свойства электролитов были рассмотрены и обобщены основоположником теории электролитической ионизации Аррениусом (1887) и развиты в трудах В. А. Кистяковского, И. А. Каблукова на основе химической (гидратной) теории растворения Д. И. Менделеева. Основные положения теории электролитической ионизации:

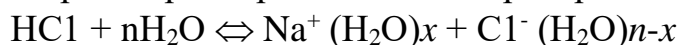
- 1) при растворении солей, кислот и оснований в воде происходит диссоциация этих веществ с образованием электрически заряженных частиц — катионов и анионов;
- 2) электропроводность таких растворов прямо пропорциональна общей концентрации ионов в растворе.

В работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского отмечалось, что электролитическая ионизация вызывается взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворяемого вещества (молекулами газов, атом-ионами при растворении кристаллов). Это взаимодействие приводит к поляризации даже

преимущественно ковалентных связей, как, например, в хлористом водороде. При растворении этого газа в воде происходит образование ионов водорода и хлора за счет ослабления связи H—Cl в среде с большой диэлектрической постоянной. Переход ионов в раствор сопровождается их гидратацией:

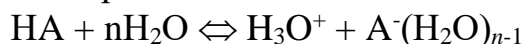


Такой же процесс наблюдается и при растворении ионно-ковалентных кристаллов (например, NaCl) в воде. Хотя в кристаллической решетке NaCl нет ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , однако взаимодействие с дипольными молекулами растворителя способствует поляризации связей в кристалле, их ослаблению и обеспечивает возможность перехода частиц в раствор с образованием гидратированных ионов:



Таким образом, в сильно полярных растворителях ионизируются не только вещества с преимущественно гетерополярной связью (соли), но и молекулы, характеризующиеся малой ионностью. С этой точки зрения известное правило «подобное растворяется в подобном» не является универсальным.

Процесс гидратации сильно экзотермичен и идет самопроизвольно с уменьшением энтальпии. Теплота гидратации заметно превышает энергию разрыва связи (теплоту диссоциации). Обычно степень гидратации, т. е. количество молекул растворителя, окружающих каждый ион, очень велико ( $n$  и  $x$  — целые числа,  $n > 1$ ,  $x > 1$ ); лишь при ионизации кислоты  $x = 1$ :



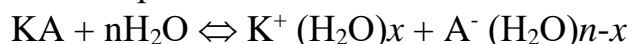
Это объясняется малым размером иона водорода (протона), который составляет  $\sim 10^{-4}$  от размера атома. При гидратации протон внедряется в сферу молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием оксоний-иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Новая ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму за счет свободной электронной пары кислорода и является насыщенной. Одной из количественных характеристик электролитической ионизации является степень ионизации, которая определяется как отношение диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул. Обычно степень ионизации выражают в долях единицы или в процентах:

$$\alpha = (n/n_0)100,$$

где  $n_0$  — число растворенных частиц;  $n$  — число частиц, подвергшихся электролитической ионизации.

По степени ионизации электролиты условно подразделяются на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ). Степень ионизации зависит от природы растворителя. Чем более полярна молекула растворителя, тем при прочих равных условиях выше степень ионизации растворенного вещества. Поскольку электролитическая ионизация сопровождается тепловым эффектом, то степень ионизации зависит от температуры, причем влияние температуры можно оценить по принципу Ле-Шателье: если электролитическая ионизация представляет собой эндотермический процесс, то с повышением температуры степень ионизации растет, в противоположном случае — уменьшается.

Сильно влияет на степень электролитической ионизации концентрация раствора. Если рассматривать электролитическую ионизацию как равновесный обратимый химический процесс



то в соответствии с принципом смещения равновесия разбавление водой увеличивает количество диссоциированных молекул, т. е. степень ионизации при разбавлении возрастает. В связи с этим деление электролитов по силе в соответствии с величиной степени ионизации условно и приведенная классификация справедлива только для 0,1 н. растворов.

Процесс электролитической ионизации удобнее характеризовать константой ионизации, применив к нему законы химического равновесия. Так, для реакции  $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$  константа ионизации  $K_i = [K^+][A^-]/[KA]$ . Здесь и далее символом  $[ ]$  обозначаются молярные концентрации компонентов. В отличие от степени ионизации константа электролитической ионизации зависит лишь от природы электролита и температуры. Чем больше величина  $K_i$ , тем сильнее электролит.

Между константой и степенью электролитической ионизации существует количественная связь. Действительно, пусть в рассмотренном процессе общее количество растворенного вещества  $KA$  равно  $C$ , а степень ионизации равна  $\alpha$ . Тогда  $[K^+] = [A^-] = \alpha C$  и, соответственно, концентрация недиссоциированных частиц  $[KA] = (1 - \alpha)C$ . Подставив эти значения в выражение для константы ионизации, получим

$$K_i = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Полученное соотношение известно под названием закона разбавления Оствальда. Для слабых электролитов, когда  $\alpha < 1$ ,  $K_i \approx \alpha^2 C$ . Отсюда

$$\alpha = \sqrt{K_i (1/C)}$$

$$\alpha = \sqrt{K_i V},$$

где  $V$  — разбавление,

Из формулы следует, что если, например, разбавить раствор в 100 раз, то степень ионизации возрастет в 10 раз.

С учетом степени электролитической ионизации можно применить законы разбавленных растворов и к растворам электролитов введением поправочного множителя  $i$ , называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа. Тогда отношение соответствующего свойства (понижение давления пара, изменение температуры плавления и кипения, осмотическое давление) для электролита к аналогичному свойству раствора неэлектролита той же концентрации равно коэффициенту Вант-Гоффа, т.е.

$$\Delta P'/\Delta P = \Delta T'_3/\Delta T_3 = \Delta T'_k/\Delta T_k = P'_{осм}/P_{осм} = i.$$

Очевидно, что для растворов электролитов всегда  $i > 1$ , а для растворов неэлектролитов  $i = 1$ . Законы разбавленных растворов могут быть легко трансформированы применительно к растворам электролитов:

$$P'_{осм} = iCRT, \quad \Delta T'_3 = iK_3 n_A, \quad \Delta T'_k = iK_k n_A, \quad P' = iP_A^\circ x_A.$$

Изотонический коэффициент можно связать со степенью ионизации раствора электролита. Пусть степень ионизации некоторого электролита с общим числом молекул в растворе  $C$  равна  $\alpha$ . Предположим, что при диссоциации каждая молекула электролита распадается на  $n$  ионов. Тогда число молекул электролита, распавшихся на

ионы, равно  $\alpha C$ , число ионов в растворе —  $n\alpha C$ , а число молекул, не распавшихся на ионы, —  $(1 - \alpha)C$ . Общее число частиц в растворе равно  $(1 - \alpha)C + n\alpha C$ . Отношение общего числа частиц в растворе к числу растворенных молекул представляет собой изотонический коэффициент:

$$i = \frac{C(1 - \alpha + n\alpha)}{C}, \quad i = 1 - \alpha(1 - n).$$

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1).$$

Данное соотношение позволяет определить степень ионизации электролита по отклонению его свойств от законов разбавленных растворов. В качестве примера найдем степень ионизации 0,1 н.  $K_2SO_4$ , который замерзает при  $-0,225^\circ C$  ( $\Delta T_3' = 0,225^\circ$ ). Для водных растворов неэлектролитов криоскопическая константа равна  $K_k = 1,86^\circ$ . Если бы  $K_2SO_4$  не распадался на ионы в водном растворе, то соответствующее понижение 0,1 н. раствора было бы равно  $0,093^\circ$ . Тогда изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Delta T_3'}{\Delta T_3} = \frac{0,225^\circ}{0,093^\circ} = 2,42.$$

Поскольку каждая молекула  $K_2SO_4$  распадается на 3 иона:  $K_2SO_4 \Leftrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$  ( $n = 3$ ), то

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,42 - 1}{3 - 1} = \frac{1,42}{2} = 0,71 \text{ (71 \%)}$$

т.е.  $K_2SO_4$  в 0,1 н. растворе диссоциирован примерно на 71%.

## 2. Понятие о теории сильных электролитов. Активность.

Для сильных электролитов, когда степень ионизации велика, константа ионизации зависит от концентрации, так как при накоплении в растворе большого числа ионов сказывается их взаимное влияние.

Потенциально свойствами сильных электролитов обладают вещества, имеющие кристаллическую структуру координационного типа со значительной ионностью связи. Типичным примером подобных веществ являются многие соли. В их кристаллической решетке невозможно выделить отдельную молекулу. Поэтому при растворении таких веществ в полярных растворителях (вода) в раствор переходят отдельные сольватированные ионы, и, таким образом, процесс электролитической ионизации протекает полностью, т.е. недиссоциированные частицы в растворе отсутствуют. Отсюда следует, что для растворов сильных электролитов неприменимы представления о константе и степени ионизации, так как оба эти понятия учитывают присутствие в растворе некоторой доли недиссоциированных частиц.

При определенных условиях, например когда растворитель обладает малой диэлектрической проницаемостью, создаются условия для электростатического взаимодействия сольватированных ионов противоположного знака. При этом последние подходят друг к другу на близкое расстояние и образуют так называемую ионную пару — сложный агрегат, состоящий из двух противоположно заряженных ионов, окруженных молекулами растворителя, в котором электрические заряды взаимно компенсированы. Такой процесс называется ассоциацией. По своей природе и

механизму образования ионные пары не тождественны недиссоциированным молекулам слабых электролитов.

Представление об образовании ионных пар в растворах сильных электролитов было введено Бьёррумом и Семенченко. В соответствии с этой концепцией для каждого растворителя существует определенный параметр  $q$  (параметр Бьёррума), представляющий собой расстояние, на которое подходят друг к другу ионы в процессе образования ионной пары. Этот параметр определяется из соотношения

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2DkT}$$

где  $z_+$ ,  $z_-$  — заряды катиона и аниона;  $e$  — заряд электрона =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. ( $\text{см}^3/2 \cdot \text{г}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ );  $k$  — константа Больцмана =  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град ( $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}$ );  $T$  — абсолютная температура, К;  $D$  — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Из соотношения следует, что при увеличении заряда ионов расстояние, на котором они начинают взаимодействовать, увеличивается. Наоборот, при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя сила электростатического взаимодействия между ионами уменьшается в  $D$  раз. Поэтому полярные растворители, характеризующиеся большим значением диэлектрической проницаемости, способствуют образованию растворов, являющихся сильными электролитами с малой склонностью к образованию ионных пар. Даже на сравнительно малых расстояниях взаимодействием ионов можно пренебречь ( $q$  мало по величине), в силу чего ионы можно считать практически изолированными. При увеличении температуры, как следует из, параметр Бьёррума  $q$  уменьшается и взаимодействие между ионами ослабляется на меньших расстояниях, что объясняется возрастанием энергии теплового движения ионов. Параметр Бьёррума имеет вполне определенное значение для каждого растворителя при заданных температуре и заряде ионов. Например, для однозарядных ионов в воде ( $z_+ = z_- = 1$ ) при температуре  $25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 81} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 3,57 \text{ \AA}$$

Если расстояние между ионами меньше этой величины, то молекулу можно считать недиссоциированной. Если же  $q > 3,57 \text{ \AA}$ , ионы рассматриваются как изолированные.

В разбавленных растворах сильных электролитов ионы находятся на расстояниях, значительно превышающих параметр Бьёррума, между собой не взаимодействуют и при этом электролит ионизирован полностью. При повышении концентрации раствора расстояния между ионами сокращаются, что усиливает межйонное взаимодействие. Вследствие этого экспериментально определяемые свойства растворов сильных электролитов ( $\Delta P$ ,  $\Delta T_{\text{кип}}$ ,  $\Delta T_3$  и т.п.), зависящие от общего количества частиц в растворе, оказываются меньше рассчитанных в предположении полной ионизации. Так, при ионизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  теоретическое значение изотонического коэффициента должно быть равно 3 (поскольку каждая формульная единица  $\text{K}_2\text{SO}_4$  распадается в растворе на 3 иона). Экспериментальная величина изотонического коэффициента, определенная по понижению температуры замерзания раствора, равна 2,42. Вследствие этого кажущаяся степень ионизации  $\alpha = 71\%$ . Создается впечатление, что ионизация прошла не полностью и в растворе имеется некоторое количество недиссоциированных частиц. На самом деле этот эффект обусловлен ассоциацией

сольватированных ионов с образованием ионных пар. Именно поэтому степень ионизации в растворах сильных электролитов, определяемая экспериментально, является кажущейся. Таким образом, для растворов сильных электролитов законы идеальных растворов оказываются неприменимыми. Количественное описание поведения таких растворов осложняется многими факторами, определяющими общее число частиц в растворе.

Чтобы можно было пользоваться простыми соотношениями идеальных растворов для описания поведения реальных растворов, Льюис в 1907 г. ввел формальное представление об эффективной концентрации — активности. Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$\alpha = \gamma C,$$

где  $\alpha$  — активность;

$C$  — концентрация;

$\gamma$  — коэффициент активности.

Активность измеряется в тех же единицах, что и концентрация, поскольку коэффициент активности — величина безразмерная. Он характеризует степень отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора. Для бесконечно разбавленных растворов электролитов, где практически отсутствует взаимодействие ионов, активность становится равной концентрации и коэффициент активности равен единице:

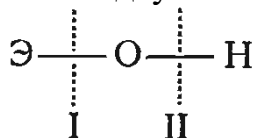
$$\gamma = \alpha/C = 1.$$

Если вместо концентрации в уравнения, отражающие законы Рауля, Генри, Вант-Гоффа и др., подставить экспериментально определённые значения активности, то эти уравнения остаются справедливыми и для реальных растворов, в частности для растворов сильных электролитов.

Введение понятия об активности позволяет, не выясняя сложной картины взаимодействия частиц в реальном растворе, оценить суммарный эффект этого взаимодействия, проявляющийся в отклонении свойств системы от идеальной, и применять законы идеальных растворов для анализа реальных систем.

### 3. Кислотно-основная ионизация.

Характер электролитической ионизации гидроокисей общей формулы ЭОН зависит от сравнительной прочности и полярности связей Э—О и О—Н и может протекать по двум типам:



Полярность связей, как известно, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективным зарядом атомов. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также переходные элементы в низших степенях окисления образуют ионы относительно большого размера и с малым эффективным зарядом. Поэтому удельный заряд таких ионов невелик и их



поляризующие свойства выражены слабо. При этом связь Э—О обладает сравнительно малой прочностью и диссоциация ЭОН идет преимущественно за счет отщепления гидроксила, т. е. по основному типу.

С ростом степени окисления увеличивается удельный заряд Э и преобладает диссоциация по кислотному типу с отщеплением иона водорода, так как связь Э—О упрочняется, а вследствие перераспределения электронной плотности у кислорода связь О—Н ослабевает. Таким образом, диссоциация по кислотному типу протекает, если  $E_{O-H} < E_{Э-O}$ , а по основному типу — если  $E_{O-H} > E_{Э-O}$ . При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация гидроокиси может одновременно протекать и по I, и по II типам с отщеплением как гидроксила, так и иона водорода. Электролиты, которые в растворе ионизируются одновременно по кислотному и основному типам, называются амфотерными. Амфотерность в той или иной степени является общим свойством гидроокисей.

Количественно ионизация по тому или иному типу характеризуется константой ионизации:



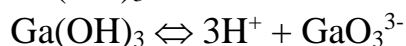
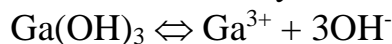
$$K_{осн} = [R^+][OH^-]/[ROH]$$

$$K_{кисл} = [RO^-][H^+]/[ROH]$$

Из уравнений (VII.30 а) и (VII.30 б) следует, что отношение константы ионизации по основному типу  $K_{осн}$  к константе ионизации по кислотному типу  $K_{кисл}$  равно

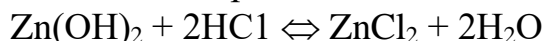
$$K_{осн}/K_{кисл} = [R^+][OH^-]/[RO^-][H^+]$$

Если отношение  $K_{осн}/K_{кисл} > 1$ , то ионизация в растворе идет преимущественно по основному типу, т.е. концентрация ионов  $OH^-$  во много раз превышает концентрацию гидратированных протонов  $H^+$ . Если же  $K_{осн}/K_{кисл} < 1$ , диссоциация протекает по кислотному типу. При  $K_{осн}/K_{кисл} \approx 1$  диссоциация одновременно и в равной мере протекает по обоим типам. Например, для гидроокиси галлия  $Ga(OH)_3$  константы ионизации, соответствующие уравнениям

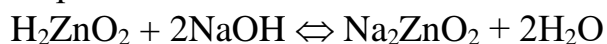


равны приблизительно  $10^{-12}$  (т. е.  $K_{осн} = K_{кисл}$ ). Следовательно, гидроокись галлия служит примером идеального амфолита (амфотерного электролита).

Применение принципа Ле-Шателье к кислотно-основному равновесию показывает, что с увеличением концентрации гидроксила возрастает вероятность ионизации по кислотному типу, а увеличение концентрации иона водорода приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Таким образом, в кислой среде амфолит проявляет основной, а в щелочной среде — кислотный характер. Например, гидроокись цинка при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:



а при взаимодействии со щелочами — как кислота ( $H_2ZnO_2$  или  $Zn(OH)_2$ ):



Рассмотрим основные закономерности изменения характера ионизации гидроокиси в растворе в зависимости от положения элемента в Периодической системе. В ряду элементов III периода от натрия к хлору степень окисления растет, а эффективные ионные радиусы заметно уменьшаются. Ниже приведено изменение ионных радиусов элементов III периода в высшей степени окисления:

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус, Å	0,98	0,78	0,57	0,39	0,34	0,29	0,26

В этом ряду резко возрастает объемная плотность заряда. Поэтому поляризующее действие ионов элементов, приводящее к перераспределению электронной плотности между связями Э—О и О—Н, возрастает в том же направлении. Гидроокиси крайних членов рассматриваемого ряда обладают чрезвычайно резко выраженными основными (NaOH) и кислотными (HClO<sub>4</sub>) свойствами. Гидроокись натрия принадлежит к классу сильных растворимых оснований и является одной из самых сильных щелочей. Хлорная кислота по силе превышает такие кислоты, как HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и др.

При переходе от натрия к магнию наблюдается некоторое ослабление основных свойств, однако Mg(OH)<sub>2</sub> все же представляет собой довольно сильное основание. Гидроокись алюминия Al(OH)<sub>3</sub> уже является амфолитом с некоторым преобладанием основных свойств, а гидроокись кремния Si(OH)<sub>4</sub> — амфолит с резко преобладающими кислотными свойствами и образует в растворе кислородсодержащие анионы. Последующие члены ряда обладают ярко выраженной склонностью к образованию в растворе сложных анионов и соответствующие гидроокиси относятся к кислотам, причем их сила в ряду высших кислот H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — HClO<sub>4</sub> возрастает.

Для переходных металлов, образующих гидроокиси с переменной степенью окисления, характерны те же закономерности в изменении свойств. С возрастанием степени окисления и уменьшением при этом эффективного радиуса ионов ослабевают основные и нарастают кислотные свойства. В качестве примера рассмотрим ряд гидроокисей марганца Mn(OH)<sub>2</sub>, Mn(OH)<sub>3</sub>, Mn(OH)<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, HMnO<sub>4</sub>, в котором степень окисления марганца меняется в последовательности +2, +3, +4, +6, +7. Первые две гидроокиси — основания, последние две — кислоты, а гидроокись Mn(OH)<sub>4</sub> — амфолит с некоторым преобладанием кислотных свойств.

Таким образом, если элемент образует гидроокиси в нескольких степенях окисления, то его гидроокиси в низших степенях окисления обладают более основным (или менее кислотным) характером, а гидроокиси в высших степенях окисления — более кислотным (или менее основным) характером.

В качестве растворителя чаще всего применяют воду, поэтому рассмотрение кислот, оснований и солей ограничим только водными растворами, для которых целиком сохраняют справедливость определения кислот и оснований, вытекающего из теории электролитической диссоциации Аррениуса.

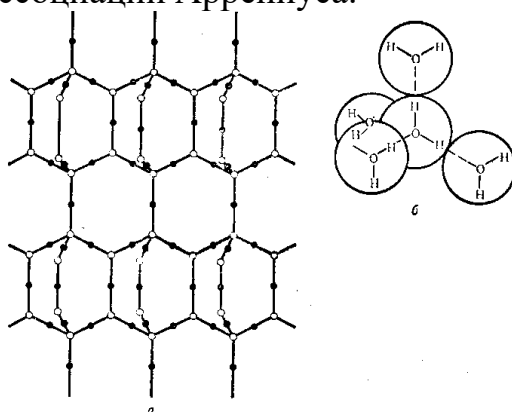
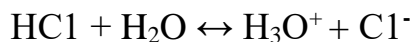
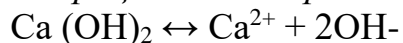


Рисунок 12.1 – Структура кристаллической решетки льда (а) и тетраэдрический элемент структуры (б)

Кислота—электролит, диссоциирующий в водных растворах с образованием катионов гидроксония \* и не образующий никаких других положительно заряженных ионов



Основание—электролит, при электролитической диссоциации которого образуются отрицательно заряженные ионы гидроксила и не образуется никаких других отрицательно заряженных ионов

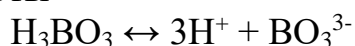


Взаимодействие кислот и оснований в водных растворах есть соединение ионов гидроксония и гидроксила по уравнению

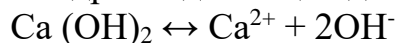


Позднее появившиеся теории Бренстеда, Льюиса, Усановича и другие учитывают более общие свойства кислот и оснований. В основе их представлений лежит тот факт, что реакция кислоты и основания в эквивалентных количествах приводит к исчезновению кислотных свойств кислоты и щелочных свойств основания.

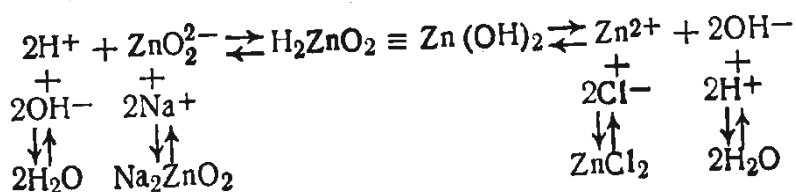
Продуктами взаимодействия кислот с основаниями являются соли — электролиты, для которых не характерно образование в растворе ионов гидроксония и гидроксила, а образуются ионы, отличные от  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Принадлежность гидроксида к кислотам или основаниям определяется характером его электролитической диссоциации в водном растворе. Например, формулы гидроксидов бора и кальция сходны. Однако  $\text{B}(\text{OH})_3$  в водном растворе диссоциирует по типу кислоты



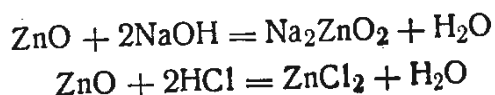
а гидроксид кальция диссоциирует как основание



Некоторые гидроксиды способны в зависимости от условий проявлять свойства и кислот, и оснований и называются амфотерными. Например, гидроксид цинка в водных растворах взаимодействует со щелочами, как кислота, а с кислотами, как основание:

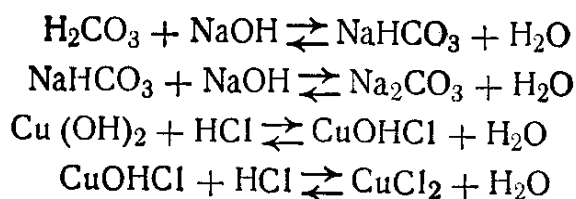


Оксиды, из которых получают амфотерные гидроксиды, также обладают амфотерными свойствами, т. е. способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями:

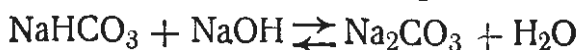


В большинстве случаев металлы, оксиды и гидроксиды которых амфотерны, способны растворяться в кислотах и основаниях (так, металлический цинк растворим и в кислотах и основаниях). Кислоты бывают одноосновными и многоосновными, а основания—одно- и многокислотными. Одноосновными и однокислотными называют такие, при электролитической диссоциации одной молекулы которых образуется не более 1 иона гидроксония или гидроксила ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$  и т. п.).

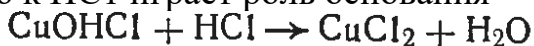
При электролитической диссоциации одной молекулы многокислотных оснований или многоосновных кислот может образоваться несколько ионов гидроксила или гидроксония, например  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ступенчатый характер процесса электролитической диссоциации и различие констант диссоциации по отдельным стадиям приводит к их последовательному взаимодействию с основаниями или кислотами:



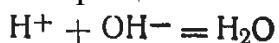
Соли, полученные в результате неполного замещения ионов  $\text{H}^+$  в кислотах на катионы металла (например,  $\text{NaHCO}_3$ ), называются *кислыми солями*. При неполном замещении ионов  $\text{OH}^-$  в основаниях на анионы кислот (например,  $\text{CuOHCl}$ ) получаются *основные соли*. Присутствие ионов  $\text{H}^+$  в кислых солях и ионов  $\text{OH}^-$  в основных вызывает при соответствующих условиях проявление кислотных свойств у первых из них и основных — у вторых. Например,  $\text{NaHCO}_3$  по отношению к  $\text{NaOH}$  играет роль кислоты



$\text{CuOHCl}$  по отношению к  $\text{HCl}$  играет роль основания



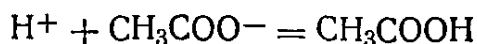
Многие свойства растворов электролитов определяются взаимодействием ионов. Так как при этом не требуется разрушения связей в молекулах сложных веществ, то реакция между ионами должна протекать легче, чем между молекулами. Направление процессов определяется энергетическими изменениями. Процесс самопроизвольно идет только в том случае, когда в системе уменьшается свободная энергия. Например, к понижению свободной энергии приводит образование слабодиссоциирующих веществ. Таким образом, *реакции в растворах электролитов будут всегда направлены в сторону образования наиболее слабого электролита, в форме которого удаляется часть ионов*. Суть процесса любой реакции нейтрализации состоит в образовании слабого электролита  $\text{H}_2\text{O}$  и выражается сокращенным ионным уравнением



Взаимодействие

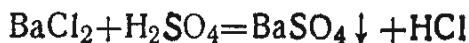


становится возможным потому, что при этом образуется слабая уксусная кислота

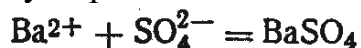


Реакции самопроизвольно протекают не только в тех случаях, когда образуются слабые электролиты, но и когда продукты реакции представляют собой труднорастворимые соединения.

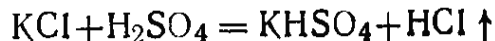
Реакция



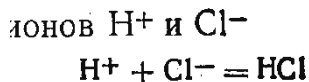
идет самопроизвольно в сторону образования осадка сульфата бария



Энергия гидратации молекул газообразных веществ значительно ниже энергии гидратации ионов. Поэтому, если в результате столкновения ионов образуется газ, сумма энергий теплового движения и гидратации понижается. Свободная энергия системы падает. При действии серной кислоты на хлорид калия выделяется газообразный хлористый водород. Реакция смещается слева направо:



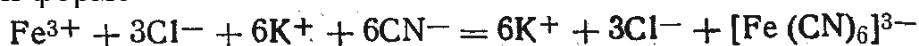
из-за взаимодействия



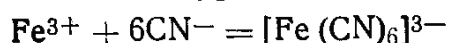
Если в результате реакции обмена образуются комплексные ионы, то их энергия гидратации ниже суммарной энергии гидратации простых ионов. Донорно-акцепторные и ковалентные связи комплексного иона отличаются высокой прочностью. Поэтому свободная энергия ионов в комплексе ниже, чем до объединения. Например,



или в ионной форме



и в виде сокращенного ионного уравнения



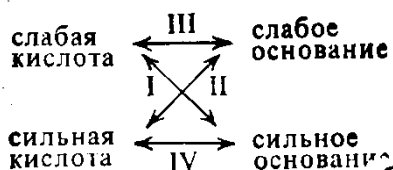
### Лекция 13: Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза

1. Типы гидролиза солей.
2. Факторы, влияющие на процесс гидролиза
3. Типы гидролиза солей.

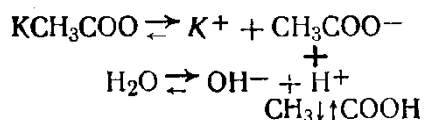
*Гидролизом называют реакции взаимодействия веществ с водой, приводящие к образованию слабодиссоциирующих веществ: слабых кислот или оснований, кислых или основных солей.* Результат гидролиза можно расценивать как нарушение равновесия диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрим процессы при растворении солей в воде. Соли, как правило, сильные электролиты, поэтому происходит их полная диссоциация на ионы, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с ионами  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  воды.

Следовательно, гидролиз солей протекает за счет взаимодействия ионов соли с водой. Этот процесс – частный случай реакций ионного обмена, когда в качестве реагента выступает вода.

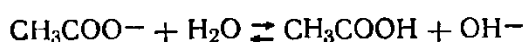
В зависимости от катионов и анионов соли можно разбить на ряд групп, различающихся между собой по характеру образующих эти соли кислот и оснований:



**I. Соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания.** Например, растворяется ацетат калия. Являясь сильным электролитом, он полностью диссоциирует на ионы, но вода также частично диссоциирует. Возможно возникновение следующего процесса:



Так как уксусная кислота – слабый электролит, то при столкновении ее кислотных остатков с ионами  $\text{H}^+$  воды, образуются недиссоциированные молекулы уксусной кислоты. Удаление из раствора ионов  $\text{H}^+$  вызывает сдвиг равновесия процесса диссоциации воды слева направо. Содержание ионов  $\text{OH}^-$  в растворе нарастает. Раствор приобретает щелочную реакцию. В ионном виде процесс изображается уравнением



В момент достижения равновесия применение закона действия масс приводит к выражению

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

$[\text{H}_2\text{O}]$  в разбавленных растворах – величина постоянная, поэтому произведение  $K[\text{H}_2\text{O}]$  – тоже константа. Ее называют константой гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ :

$$K_{\text{гидр}} = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Константу гидролиза можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты. Для этого умножим числитель и знаменатель на  $[\text{H}^+]$  и запишем:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

В результате гидролиза число образующихся молекул слабой кислоты равно числу оставшихся от молекул воды несвязанных ионов  $[\text{OH}^-]$ :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$$

Концентрация ионов соли практически равна концентрации этой соли, так как сильные электролиты диссоциируют полностью:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COOK}}$$

где  $C_{\text{CH}_3\text{COOK}}$  – концентрация соли в растворе.

Подставляем для  $K_{\text{гидр}}$ :

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOK}}}$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{гидр}} C_{\text{CH}_3\text{COOK}})^{1/2}$$

Концентрация ионов гидроксила в растворе соли слабой одноосновной кислоты и сильного однокислотного основания равна квадратному корню из произведения константы гидролиза соли на ее концентрацию. Так как

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{кисл}}}, \text{ то } [\text{OH}^-] = \left( \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{кисл}}} C_{\text{соль}} \right)^{1/2}.$$

В тех случаях, когда константа диссоциации кислоты очень мала, нельзя пренебрегать в расчете частью ее анионов, связанной в недиссоциированные молекулы. В этом случае расчет ведут по более точному выражению

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{соль}} - [\text{OH}^-]},$$

откуда

$$[\text{OH}^-] = -K_{\text{гидр}}/2 + (K_{\text{гидр}}^2/4 + K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2}.$$

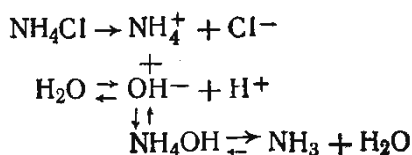
**II. Соли сильной одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания.** Примером такой соли является хлорид аммония. Он сильный электролит и диссоциирует полностью



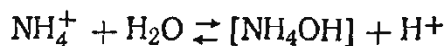
Вода также частично диссоциирует



Столкновение ионов  $\text{NH}_4^+$  с ионами  $\text{OH}^-$  приводит к образованию соединения  $\text{NH}_4\text{OH}$ , легко превращающееся в аммиак и воду. Общую схему процесса можно представить уравнением



или в ионной форме



Связывание ионов  $\text{OH}^-$  из раствора вызывает сдвиг диссоциации воды слева направо. Концентрация ионов  $\text{H}^+$  в растворе растет. Таким образом, гидролиз солей слабых однокислотных оснований и сильных одноосновных кислот создает кислую среду.

Рассуждая аналогично I случаю, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}.$$

Подставим вместо  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  равную ей концентрацию ионов  $[\text{H}^+]$ , а вместо  $[\text{NH}_4^+]$  приближенно равную ей концентрацию соли  $C_{\text{соль}}$ .

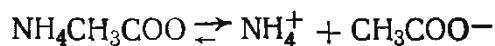
Получим

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2} = \left( \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} C_{\text{соль}} \right)^{1/2}.$$

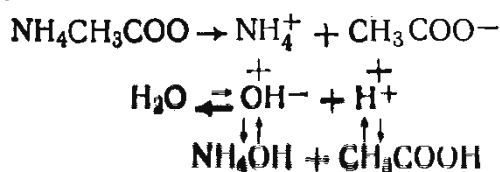
Если образующееся при гидролизе основание очень слабое, то расчет ведут по более точной формуле

$$[\text{H}^+] = -K_{\text{гидр}}/2 + (K_{\text{гидр}}^2/4 + K_{\text{гидр}}C_{\text{соль}})^{1/2}.$$

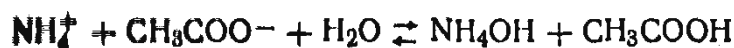
**III. Соли слабой одноосновной кислоты и слабого однокислотного основания.** При растворении ацетата аммония в воде наступает его практически полная диссоциация:



Столкновение ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  с молекулами воды приводит к образованию слабо диссоциирующих молекул соответственно слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по схеме



Так как образующиеся вещества—слабые электролиты, то в результате соли слабых кислот и слабых оснований подвергаются почти полному гидролизу, а реакция среды в растворах определяется соотношением силы кислоты и основания. В ионной форме уравнение гидролиза соли может быть представлено уравнением



Применим к нему закон действия масс для момента равновесия

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Это выражение можно упростить. Умножим числитель и знаменатель на ионное произведение воды

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константы диссоциации основания и кислоты выражаются соответственно

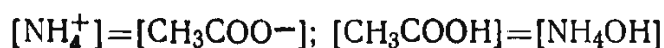
$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

откуда следуют выражения для  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}^-]},$$

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

Чтобы получить формулу для расчета  $[\text{H}^+]$ , проведем ряд последовательных преобразований. Из уравнения



Вместо  $[\text{NH}_4\text{OH}]$  подставим равную ей  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ , получим

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{OH}^-]}$$

Затем в константу диссоциации кислоты

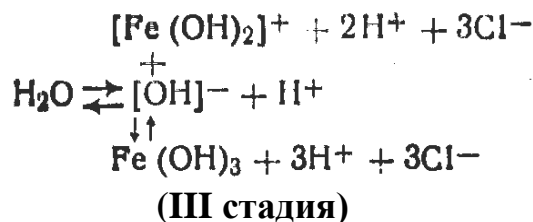
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

введем вместо  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  равную ей  $[\text{NH}_4^+]$ , получим





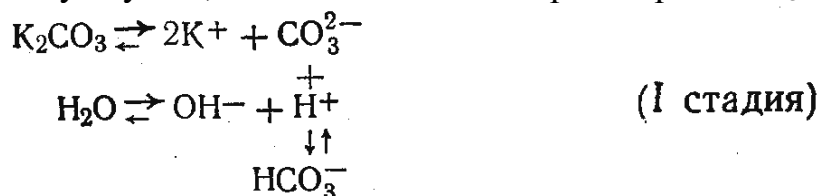
$K_p=4,9 \cdot 10^{-7}$ . В итоге II стадии величина  $\text{OH}^-$  становится еще меньше, и третий этап гидролиза становится еще менее вероятным. Практически он самопроизвольно не осуществляется



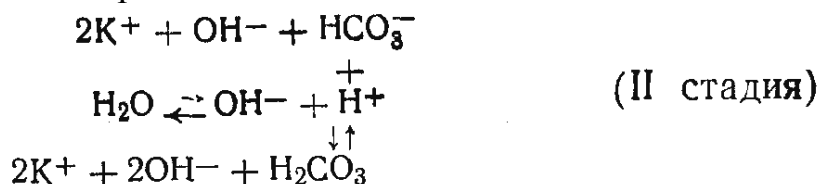
Из уравнений всех трех этапов процесса видно, что ионы  $\text{Cl}^-$  участия в реакции не принимают, поэтому влияния на процесс гидролиза не оказывают.

Гидролиз соли многокислотного основания и одноосновной кислоты имеет свои особенности. Процесс протекает по ступеням. При температуре, близкой к комнатной, гидролиз осуществляется практически только по I стадии вследствие накопления в растворе ионов  $\text{H}^+$ . Соли слабых многоосновных оснований и сильных кислот создают в растворе кислую среду.

**Соли слабых многоосновных кислот и сильных оснований.** Рассуждая аналогично предыдущему случаю, можно записать для раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :

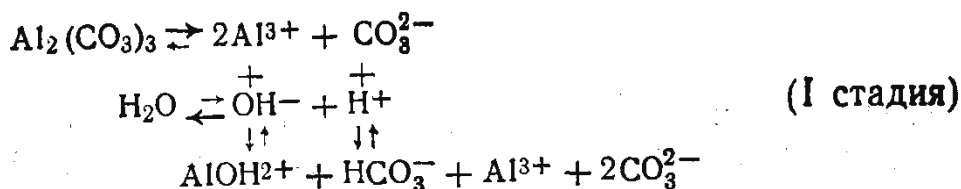


В результате I стадии гидролиза в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ , подавляющие процесс диссоциации воды. Поэтому при нормальных условиях II стадия гидролиза становится мало вероятной:

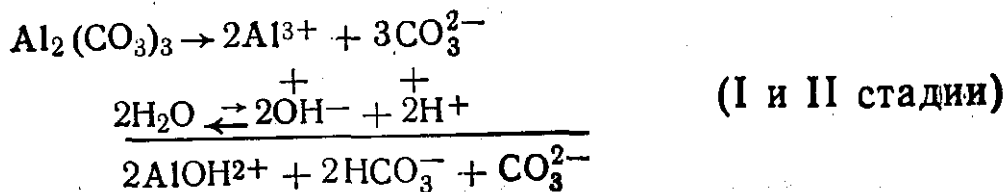


Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и сильных оснований протекает по стадиям и обычно заканчивается на первой. Раствор соли слабой многоосновной кислоты и сильного основания характеризуется щелочной средой.

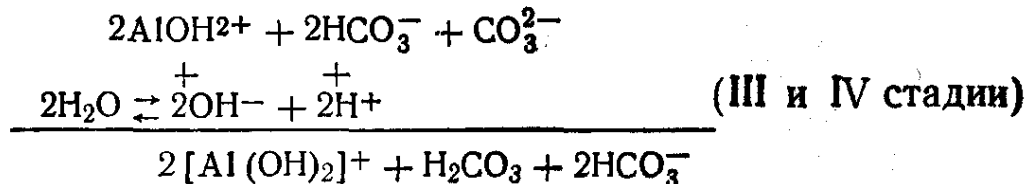
**Соли слабой многоосновной кислоты и слабого многокислотного основания.** Рассуждаем аналогично предыдущим случаям. Для раствора  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  можно записать:



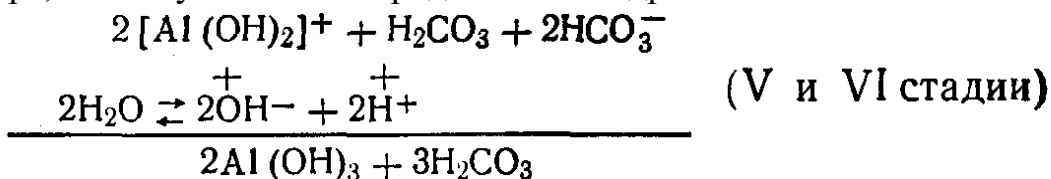
Вторым этапом процесса будет связывание второго иона  $\text{Al}^{3+}$  в ион основной соли и еще одного иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{HCO}_3^-$ . На I стадии процесса не происходит заметного накопления в растворе ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ . Поэтому II стадия гидролиза протекает беспрепятственно и оба процесса можно представить суммарным уравнением:



И в результате II стадии не возникает заметного сдвига концентраций  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворе, поэтому процесс диссоциации воды протекает беспрепятственно и обуславливает возможность течения следующих этапов гидролиза



В результате этих стадий не возникло заметного изменения концентраций  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворе, поэтому возможно продолжение гидролиза



Таким образом, гидролиз солей слабых многоосновных кислот и слабых многокислотных оснований протекает сильнее, чем бинарных солей. В результате гидролиза могут образоваться продукты полного гидролиза соли. Стадия, до которой протекает гидролиз соли, определяется соотношением силы основания и кислоты.

Для характеристики гидролиза различных солей вводятся две величины. *Константа гидролиза*  $K_{\text{гидр}}$  равна в момент динамического равновесия отношению произведения концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций гидролизующихся ионов соли. *Степень гидролиза*  $\alpha_{\text{гидр}}$  — отношение числа гидролизированных молекул соли к числу растворенных

$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{N_{\text{гидролизированные}}}{N_{\text{растворенные}}}$$

Константы гидролиза соли растут по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса. Следовательно, возрастает и количество гидролизированных молекул. Степень гидролиза соли возрастает по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса.

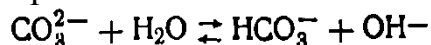
Пример 1. К раствору  $\text{FeCl}_3$  добавляют раствор  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Определить полноту гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза раствора  $\text{FeCl}_3$  в сокращенной ионной форме изображается уравнением

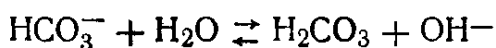
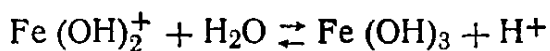
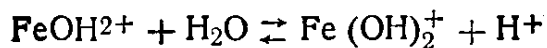


Последующие стадии процесса не идут.

В растворе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  гидролиз протекает по схеме



Таким образом, в результате гидролиза в растворах образуются в избытке противоположные по знаку ионы воды ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). При смешивании растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  наступает взаимная нейтрализация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Затруднения для гидролиза по последующим стадиям исчезают, и гидролиз солей слабого основания и сильной кислоты в смеси с солью сильного основания и слабой кислоты идет до конца



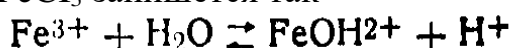
Образование осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в результате полного гидролиза  $\text{FeCl}_3$  и непрочной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$  облегчает течение процесса. Следовательно, добавление к раствору гидролизующейся соли другой соли, при гидролизе которой создается иная кислотность, усиливает процесс гидролиза.

Разбавление раствора увеличивает вероятность столкновения ионов растворенного вещества с ионами воды, вследствие этого степень гидролиза растет. Константа гидролиза от разбавления раствора не зависит.

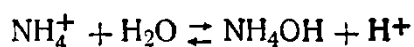
При нагревании раствора увеличивается энергия теплового движения и вероятность столкновения ионов соли с ионами воды. Константа диссоциации воды и ее ионное произведение, а, следовательно, степень гидролиза и константа гидролиза растут. Так, процесс гидролиза раствора хлорида железа, протекающий при нормальной температуре до I стадии, при нагревании может проходить по II и даже по III. Это обусловлено увеличением количества ионов  $\text{FeOH}^{2+}$ , образующихся в результате гидролиза  $\text{FeCl}_3$  и ростом концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, вследствие увеличения ионного произведения воды. Процессы гидролиза могут быть усилены или подавлены добавлением соединений, содержащих ионы гидроксила или водорода или веществ, подвергающихся гидролизу.

**Пример 1.** К раствору  $\text{FeCl}_3$  добавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определить изменение процесса гидролиза.

Решение. Процесс гидролиза  $\text{FeCl}_3$  запишется так



При растворении  $\text{NH}_4\text{Cl}$  осуществляется реакция



Прибавление хлорида аммония к раствору  $\text{FeCl}_3$  повышает концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе. Равновесие смещается влево и гидролиз обеих солей снижается. Таким образом, добавление в раствор гидролизующейся соли другой соли, гидролиз которой сопровождается образованием ионов воды, аналогичных возникающим при гидролизе первой, подавляет гидролиз.

**1. Расчёт концентрации ионов водорода и гидроксильных групп в водном растворе.**

**Сильные кислоты и основания.** В водных растворах они диссоциируют полностью. Содержание ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  раствора определяется просто концентрацией соединений:

1. Дана 0,1 М  $\text{HCl}$ . При таком разбавлении  $\text{HCl}$  является сильной кислотой и  $[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,1$  г-ион  $\text{H}^+$ /л, где  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов  $\text{H}^+$ ;  $C_{\text{HCl}}$  — молярная

концентрация кислоты. 2. Дана 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, так как серная – сильная двухосновная кислота, то  $[H^+] = 2C_{\text{кисл}} = 0,2$  г-ион H<sup>+</sup>/л. Приведенный пример показывает, что не только молярность, но и основность кислот и оснований сказывается на концентрации ионов H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>. Поэтому целесообразно концентрации кислот и оснований выражать в нормальностях *N* их растворов.

1. Дана 0,1н, HCl

$$[H^+] = N_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ г-ион/л.}$$

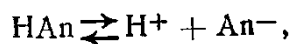
2. Дана 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Нормальность *N* такой кислоты определится выражением (*n<sub>H</sub>* - число ионов H<sup>+</sup> в кислоте)

$$N = Mn_{\text{H}} = 0,05 \cdot 2 = 0,1,$$

$$[H^+] = N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, концентрация ионов водорода в растворе сильной кислоты равна нормальности кислоты, а концентрация ионов гидроксила в растворе сильного основания равна нормальности основания.

**Слабые кислоты.** Они диссоциируют в водных растворах только частично и расчет  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  следует вести совсем иначе, чем для сильных электролитов. Если HAn слабая одноосновная кислота, то в ее водном растворе устанавливается динамическое равновесие:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[H^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Из уравнения следует, что  $[H^+] = [\text{An}^-]$ . В место  $[\text{An}^-]$  можно подставить  $[H^+]$ .

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[H^+]^2}{[\text{HAn}]} \quad \text{или} \quad [H^+]^2 = K_{\text{дисс}}[\text{HAn}]$$

Но  $[\text{HAn}]$ —концентрация недиссоциированных молекул кислоты равна разности между общей концентрацией кислоты  $C_{\text{HAn}}$  и ее диссоциированной частью

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}}.$$

Каждая молекула кислоты при диссоциации образует один ион H<sup>+</sup>, поэтому

$$C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}} = [H^+].$$

Подставляем вместо  $C_{\text{HAn}}^{\text{дисс}}$  значение, получаем

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - [H^+].$$

Тогда можно записать так:

$$[H^+]^2 = K(C_{\text{HAn}} - [H^+]).$$

Решение уравнения приобретает смысл только при знаке «+» перед корнем:

$$[H^+] = -\frac{K_{\text{дисс}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}^2}{4} + KC_{\text{HAn}}}.$$

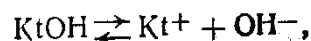
Если кислота очень слабая, т. е.  $[H^+] \approx 0$ , то приближенно можно принять

$$[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}}.$$

Тогда выражение для  $[H^+]$  в растворе упрощается:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{дисс}} C_{\text{НАп}}}$$

**Слабые основания.** Даже однокислотные слабые основания диссоциированы в растворе частично



где  $Kt^+$  — катион основания.

Основание однокислотное, поэтому  $[Kt^+] = [OH^-]$ , и тогда  $K_{\text{дисс}}$  запишется так:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]} = \frac{[OH^-]^2}{[KtOH]}$$

или

$$[OH^-]^2 = K_{\text{дисс}} [KtOH],$$

где

$$[KtOH] = C_{KtOH} - C_{KtOH}^{\text{дисс}} = C_{KtOH} - [OH^-].$$

После подстановки  $[KtOH]$  из уравнения в уравнение для  $[OH^-]^2$  находим

$$[OH^-] = -\frac{K_{\text{дисс}}}{2} + \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}^2}{4} + K_{\text{дисс}} C_{KtOH}}.$$

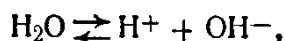
Для очень слабых оснований

$$[OH^-] = (K_{\text{дисс}} C_{KtOH})^{1/2}.$$

**Вода – слабый электролит. Водородный показатель pH.** Чистая вода, хотя и незначительно, но проводит электрический ток и является, следовательно, слабым электролитом. Процесс ее электролитической диссоциации выражается уравнением



или более просто



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}.$$

Константа диссоциации воды  $K_{\text{дисс.н.о}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$  при  $25^\circ\text{C}$  представляет величину крайне малую, следовательно, практически все молекулы находятся в недиссоциированном состоянии, поэтому можно принять концентрацию нераспавшихся молекул равной общей молярной концентрации воды:

$$C_{H_2O} = 1000/M = 1000/18 = 55,5 \text{ моль/л.}$$

Подставляя значения  $H_2O$  и  $K$  при  $25^\circ\text{C}$ , получим:

$$1,8 \cdot 10^{-16} = \frac{[H^+][OH^-]}{55,5},$$

откуда

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

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде и разбавленных водных растворах при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая *ионным произведением воды*:

$$K_W^{25^\circ\text{C}} = 10^{-14}.$$

В чистой воде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , поэтому

$$K_W^{25^\circ\text{C}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 10^{-14}$$

или

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

При повышении температуры воды и растворов энергия молекул и колебательное движение атомов увеличивается. Связи в молекулах ослабляются, степень и константа диссоциации растут. Соответственно растет ионное произведение воды и концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При  $100^\circ\text{C}$  в воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ и } K_W^{100^\circ\text{C}} = 10^{-12}.$$

В кислых или щелочных растворах равенство нарушается. В кислотной среде

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ и } [\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-] \text{ г-ион/л,}$$

а в щелочной

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+] \text{ и } [\text{OH}^-] > 10^{-7} > [\text{H}^+] \text{ г-ион/л.}$$

При подсчете  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  из соотношений

$$[\text{H}^+] = K_W/[\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = K_W/[\text{H}^+]$$

удобнее пользоваться не абсолютными величинами  $K_W$ ,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ , а их отрицательными десятичными логарифмами, обозначаемыми соответственно  $pK$ ,  $pH$  и  $pOH$ :

$$pK = -\lg K_W \text{ (при } 25^\circ\text{C } pK = 14),$$

$$pH = -\lg [\text{H}^+],$$

$$pOH = -\lg [\text{OH}^-].$$

Так как эти величины однозначно связаны между собой, то можно пользоваться только одной из них, вычисляя по две остальные. Из соображений практического удобства был выбран водородный показатель  $pH$ : большинство растворов, с которыми приходится иметь дело на практике, кислотные.

Определение  $pH$  имеет колоссальное значение как в технике, при химических превращениях, так и в медицине (кровь имеет  $pH$  7,3 – 7,45). Любой значительный воспалительный процесс ведет к изменению  $pH$  крови. Обычно величину  $pH$  измеряют при помощи индикаторов—веществ, способных менять свою окраску в зависимости от кислотности среды (табл. 13.1). Современные измерения  $pH$  производятся при использовании электрохимических методов, точность которых составляет  $\pm 0,01$  единицы  $pH$ . При помощи индикаторов в титриметрическом анализе определяют количество кислоты или щелочи, израсходованное в процессе реакции.

Таблица 13.1 – Интервал перехода и изменение окраски индикаторов

Индикатор	Изменение окраски	Интервал pH
Метиловый оранжевый	Красный – жёлтый Желтый – голубой	3,1 – 4,4 3,8 – 5,4
Бромкрезоловый зелёный	Желтый – пурпурный	5,2 – 6,8 6,0 – 7,6
Бромкрезоловый перпурный	Желтый – голубой Желтый – красный	7,2 – 8,8 8,3 – 10,0
Бромтимоловый синий	Бесцветный – красный	10,0 – 12,0
Крезоловый красный	Желтый – лиловый	
Фенолфталеин		
Ализариновый жёлтый		

#### Лекция 14: Реакции с переносом электронов или окислительно-восстановительные реакции

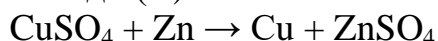
1. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций.
2. Метод полуреакций.
3. Окислительно-восстановительные потенциалы. Определение направления ОВ-реакций.

##### 1. Электронная теория окислительно-восстановительных реакций.

Большинство реакций являются окислительно-восстановительными реакциями (ОВ-реакциями). Они широко встречаются в природе, технике, быту, имеют большое биологическое значение. Фотосинтез, дыхание, гниение – все это ОВ-реакции. Много ОВ-реакций протекает в живых организмах.

В основе современных представлений об ОВ-реакциях лежат электронные представления, которые были предложены русским ученым Писаржевским в 1913г.

**ОВ-реакции** – это такие реакции, которые протекают с переходом электронов от одних частиц (восстановителя) к другим (окислителю), например, при вытеснении цинком меди из раствора сульфата меди (II).



При этом два электрона от атома цинка переходят к ионам меди, поэтому данная реакция будет ОВ-реакцией.

Можно дать и другое определение: **ОВ-реакция** – это реакция, протекающая с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.

Например,  $\overset{+2}{\text{Cu}}\overset{0}{\text{SO}_4} + \overset{0}{\text{Zn}} \rightarrow \overset{0}{\text{Cu}} + \overset{+2}{\text{Zn}}\overset{0}{\text{SO}_4}$ . В этой реакции изменяют степени окисления атомы цинка и меди, поэтому она будет ОВ-реакцией.



При протекании ОВ-реакции происходит процесс окисления и процесс восстановления.

**Окисление** – это процесс отдачи электронов частицей (молекулой, атомом, ионом). Частица, отдавая электроны, окисляется, а сама является восстановителем по отношению к другой частице.

$Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$  - процесс окисления, а цинк будет восстановителем.

При окислении степень окисления атома повышается (цинк повышает степень окисления от нуля до +2, то есть переходит из менее окисленного состояния  $Zn^0$  в более окисленное состояние  $Zn^{2+}$ ).

**Восстановление** – это процесс присоединения электронов частицей. Частица, присоединяя электроны, восстанавливается, а сама является окислителем по отношению к другой частице.

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$  - процесс восстановления, а ион  $Cu^{2+}$  будет окислителем. При восстановлении степень окисления атома уменьшается (медь понижает степень окисления с +2 до нуля).

Окисление и восстановление – это два неразрывно связанных процесса, то есть единый процесс в ОВ-реакции. Один без другого протекать не могут, то есть в ОВ-реакции одновременно с процессом окисления происходит и процесс восстановления. При этом сколько электронов отдает восстановитель при окислении, столько же электронов принимает окислитель при восстановлении и, таким образом, во всей ОВ-реакции не может быть ни лишних, ни недостающих электронов. Так в реакции одновременно с процессом окисления  $Zn$ , отдающего электроны, происходит процесс восстановления ионов  $Cu^{2+}$ , принимающего два электрона. Таким образом, окисление и восстановление – это два сопряженных процесса в ОВ-реакции, а окислитель и восстановитель ( $Cu^{2+}$  и  $Zn^0$ ) составляют **сопряженную пару** в вышеприведенной ОВ-реакции.

Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от строения атома данного элемента и определяются положением элемента в ПСЭ. В периоде слева направо ( $\rightarrow$ ) восстановительные свойства элементов уменьшаются, а окислительные свойства увеличиваются. В главных подгруппах сверху вниз восстановительные свойства элементов увеличиваются. Поэтому чем правее и выше находится элемент в ПСЭ, тем будет проявлять более сильные окислительные свойства. Самыми сильными окислителями поэтому являются галогены (кроме иода) и кислород. И наоборот, чем левее и ниже находится элемент в ПСЭ, тем сильнее проявляет восстановительные свойства. Поэтому самыми сильными восстановителями являются щелочные (Na, K, Cs и др.) и щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) металлы.

Окислительно-восстановительные свойства зависят также от степени окисления элемента в веществе:

1) Если элемент (например, Mn и Cr) находится в **высшей** степени окисления (например,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  и др.), то он может только понижать степень окисления, то есть только принимать электроны, являясь только **окислителем**.

2) Если элемент (например, йод и сера) находится в **низшей** степени окисления ( $KI$ ,  $Na_2S$  и др.), то может только повышать степень окисления, являясь только **восстановителем**.

3) Если элемент может проявлять в соединениях различную степень окисления и при этом в данном соединении имеет промежуточную степень окисления ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ), то данный элемент может и повышать степень окисления, и понижать, то есть может и окисляться, и восстанавливаться, проявляя **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНУЮ ДВОЙСТВЕННОСТЬ** (то есть может быть и окислителем, и восстановителем). Например, в  $\text{KNO}_2$  азот имеет промежуточную степень окисления, равную +3 и может повышать ее до +5 (окисляясь до  $\text{KNO}_3$ ), и понижать до +2 ( $\text{NO}$ ), то есть  $\text{KNO}_2$  может быть и окислителем, и восстановителем.

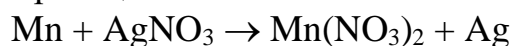
Вначале подбирают исходные реагирующие вещества, среди которых должен быть окислитель и восстановитель (A + B). Затем записывают продукты реакции (D + E), в которые превращаются исходные вещества. В результате получили схему ОВ-реакции:  $A + B \rightarrow D + E$ .

Затем расставляются коэффициенты в уравнении ОВ-реакции. Для составления уравнений ОВ-реакций используются два метода:

- 1) Метод электронного баланса;
- 2) Ионно-электронный метод или метод полуреакций.

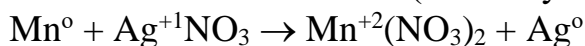
Разберем оба метода в отдельности.

Дана молекулярная схема реакции:



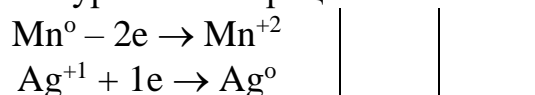
Необходимо расставить коэффициенты.

1) Определяем степень окисления всех элементов во всех исходных и образующихся веществах и отмечаем (то есть пишем) степени окисления только тех элементов, у которых степень окисления изменилась (то есть у серебра и марганца):

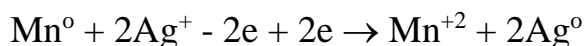


2) Определяем окислитель и восстановитель. Марганец повышает степень окисления от нуля до +2, то есть отдал два электрона, поэтому окисляется, являясь восстановителем. Серебро понижает степень окисления от +1 до нуля, поэтому восстанавливается, принимая один электрон, являясь окислителем.

3) Составляем схему перемещения электронов от восстановителя к окислителю, то есть составляем уравнения процессов окисления и восстановления:

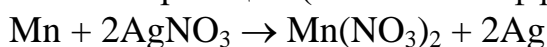


Так как должен быть электронный баланс во всей ОВ-реакции (то есть сколько электронов отдает восстановитель, то столько же электронов должен принять окислитель), то на один атом марганца  $\text{Mn}^0$  требуется два иона серебра  $\text{Ag}^+$ , то есть получаем:



В самом деле, один атом марганца отдает два электрона, а два иона  $\text{Ag}^+$  присоединят эти два электрона. Таким образом, будет электронный баланс во всей ОВ-реакции и не будет ни лишних электронов, ни недостающих электронов.

В итоге получаем уравнение ОВ-реакции (вместе с коэффициентами):



## 2. Метод полуреакций.

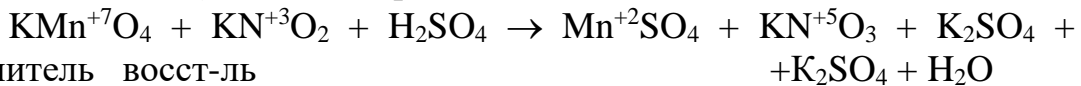
Этот метод, как и метод электронного баланса, основывается на том положении, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Только метод электронного баланса рассматривает отдельные атомы элементов ( $Mn^{+7}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $N^{-3}$ ), а метод полуреакций рассматривает частицы (ионы, молекулы), которые реально есть в растворе, в котором протекает ОВ-реакция.

Рассмотрим ОВ-реакцию, протекающую в кислой среде (среду создает  $H_2SO_4$ ):



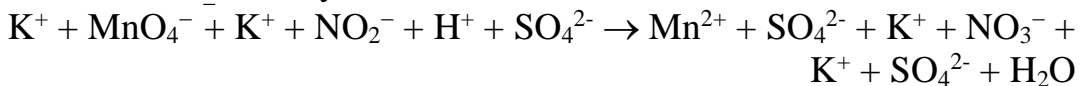
это молекулярная схема реакции

Определяем степени окисления элементов, которые изменяют степени окисления (то есть марганца и азота), а затем определяем окислитель и восстановитель.

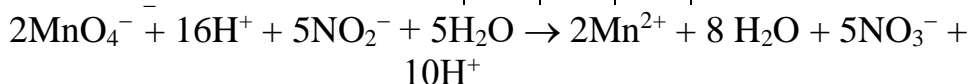
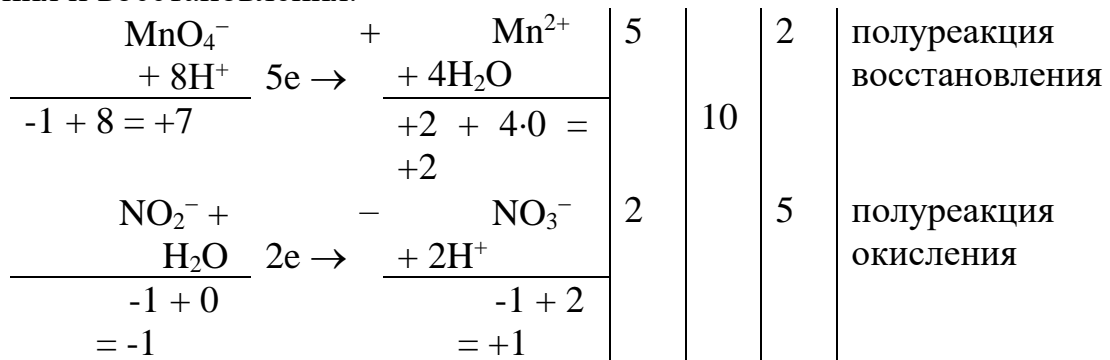


окислитель    восст-ль

Далее записываем ионную схему реакции: сильные и хорошо растворимые электролиты записываем в виде ионов; слабые электролиты, неэлектролиты, газы и осадки записываем в виде молекул:

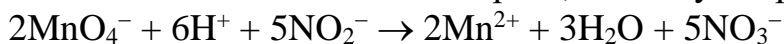


Затем составляем полуреакции окисления и восстановления, то есть процессы окисления и восстановления.

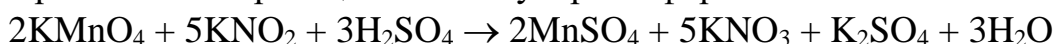


(это уравнение получили после сложения двух полуреакций)

$H_2O$  и ионы  $H^+$  есть слева и справа, поэтому сокращаем:



Уравнение ОВ-реакции в молекулярной форме:



## 3. Окислительно-восстановительные потенциалы (электродные потенциалы). Определение направления ОВ-реакций.

Окислительно-восстановительный потенциал – это есть мера окислительно-восстановительной активности веществ. Он количественно характеризует способность вещества отдавать или присоединять электроны и измеряется в вольтах.

Сущность возникновения электродного потенциала ( $\varphi$ ) состоит в следующем. Если пластинку металла (например, Zn) опустить в раствор, содержащий ионы цинка  $Zn^{2+}$  (например, в раствор  $ZnSO_4$ ), то между металлом и раствором возникает разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Электродный потенциал ( $\varphi$ ) систем рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}$$

где R – 8,314 Дж/моль·К;

T – абсолютная температура (в °К);

F – число Фарадея (равно 96 500 Кулон/моль экв.)

[окисл.] – концентрация окисленной формы;

[восст.] – концентрация восстановленной формы;

n – число электронов в электродном процессе.

Например, для электродного процесса  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ . Тогда n = 2,  $Zn^{2+}$  – окисленная форма, а  $Zn^0$  – восстановленная форма.  $\varphi^\circ = -0,76$  в – это стандартный электродный потенциал, т.е. потенциал, когда  $[Zn^{2+}] = 1$  моль/л.

Тогда получаем  $\varphi = -0,76 + (8,314 \cdot 298 \text{ К} / 2 \cdot 96 500) \cdot \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^0]}$ . Зная

$[Zn^{2+}]$ , можем рассчитать  $\varphi$  при данной концентрации ионов  $Zn^{2+}$  в растворе ( $[Zn^0] = \text{const}$  и можно не включать в расчет  $\varphi$ ).

Направление ОВ – реакции, как и любой реакции, можно определить по изменению энергии Гиббса этой реакции, т.е. по  $\Delta G$ . Рассмотрим, например, ОВ-реакцию  $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$ . Изменение энергии Гиббса при стандартных условиях для любой ОВ-реакции будет равно:

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -ZF (\varphi^\circ_{\text{окисл.}} - \varphi^\circ_{\text{восст.}}),$$

где F – число Фарадея, равное 96 500 Кулон/моль экв.,

Z – число электронов, участвующих в данной ОВ-реакции,

$\varphi^\circ_{\text{окисл.}}$  и  $\varphi^\circ_{\text{восст.}}$  – стандартные электродные потенциалы окислительной ( $\varphi^\circ_{\text{окисл.}}$ ) и восстановительной ( $\varphi^\circ_{\text{восст.}}$ ) систем.

Для ОВ-реакции  $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$ , окислительной системой будет медная, для которой  $\varphi^\circ_{Cu^{2+}/Cu^0} = +0,34$  в, а восстановительной системой будет цинковая, для которой  $\varphi^\circ_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76$  в. При этом Z = 2, т.е. два электрона передаются в этой ОВ-реакции от цинка к ионам  $Cu^{2+}$ . Поэтому получаем:

$$\Delta G^\circ = -ZF (\varphi^\circ_{\text{окисл.}} - \varphi^\circ_{\text{восст.}}) = -2 \cdot 96 500 (+0,34 - (-0,76)) = -212 300 \text{ Дж.}$$

Для данной ОВ-реакции получили  $\Delta G^\circ < 0$ , поэтому эта реакция будет протекать в прямом направлении, т.е. слева направо ( $\rightarrow$ ).

Таким образом, ОВ-реакция будет протекать в прямом направлении (т.е.  $\Delta G^\circ$  будет меньше нуля) в том случае, когда  $\varphi^\circ_{\text{окисл.}} > \varphi^\circ_{\text{восст.}}$ .

## Лекция 15: Комплексные соединения. Природа химической связи химических соединений

1. Понятие о комплексных соединениях. Классификация комплексных соединений.
2. Диссоциация комплексных соединений. Константа образования и нестойкости комплексов.
3. Природа химической связи в комплексных соединениях.

### 1. Понятие о комплексных соединениях. Классификация комплексных соединений.

**Комплексные соединения** – это важнейший класс химических веществ. Комплексные соединения чрезвычайно многообразны. Число известных в настоящее время комплексных соединений значительно больше такового всех других неорганических веществ. Эти соединения образуют собственный раздел химии.

Определить, что же такое есть комплексные соединения, трудно. В этом вопросе до сих пор нет единства взглядов, что связано с исключительным многообразием комплексных соединений и многообразием их характерных свойств. Комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллов которых находятся сложные частицы (комплексы), способные к самостоятельному существованию не только в кристалле, но и в растворах. Например, в узлах кристалла соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  находятся ионы  $\text{Cl}^-$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , эти же частицы существуют и в растворе.

Следует однако сказать, что данное здесь определение понятия «комплексные соединения», отражая существенные признаки соединений этого типа, далеко неисчерпывающее и применимо лишь в определенных пределах.

В структуре комплексного соединения различают следующие структурные единицы:

1. **центральная частица или комплексообразователь** – в качестве такой частицы может служить ион или центральный атом;
2. **лиганды** – это атомы, группы атомов или ионы, связанные с центральной частицей;
3. число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется **координационным числом**. Координационное число характеризует координационную ёмкость комплексообразователя;
4. центральный атом (комплексообразователь) и лиганды образуют **внутреннюю сферу**. Внутренняя сфера заключается обычно при записи комплексного соединения в квадратные скобки;
5. частицы вне внутренней сферы образуют **внешнюю сферу** и представляют собой катионы или анионы.

Рассмотрим пример:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$\text{Fe}^{2+}$  - комплексообразователь;

$\text{CN}^-$  - лиганды, их 6;

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  - внутренняя сфера, имеет заряд 4-;

6 – координационное число (к. ч. = 6);

ионы  $\text{K}^+$  - внешняя сфера.

Как уже говорилось, в качестве комплексообразователя могут выступать или катион, как в приведенном примере, или нейтральный атом, как, например, в карбонилах металлов:  $[\text{Fe}^\circ(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}^\circ(\text{CO})_4]$ .

Комплексообразование (способность играть роль центрального атома) особенно характерно для d-элементов, но в этом качестве способны выступать практически все элементы таблицы Менделеева. По комплексообразующей способности элементы располагаются в следующий ряд:  $d > f > p > s$ .

Самой низкой комплексообразующей способностью обладают s-элементы. В качестве примеров комплексных соединений d, p, s-элементов приведем следующие:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}[\text{BH}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ .

Лигандами в комплексах могут выступать анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.) и нейтральные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и др.).

Общим для всех этих частиц является присутствие в них атома с неподелённой электронной парой, способного по этой причине проявлять электронодонорные свойства.

Лиганды, содержащие только один электронодонорный атом и поэтому образующие с комплексообразователем только одну  $\sigma$ -связь (например,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$  и др.), называются **монодентатными** (буквально, «однозацепными»).

Лиганды, которые имеют два донорных атома (например, этилендиамин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) называются бидентатными. Известны также лиганды и с большим числом донорных атомов.

**Координационное число** характеризует координационную ёмкость комплексообразователя и определяется природой как комплексообразователя, так и лигандов. Под природой мы понимаем, прежде всего, заряд этих частиц и размеры: чем больше заряд комплексообразователя и ионный или атомный радиус, тем больше его координационная ёмкость. Известно, что с возрастанием порядкового номера элемента в группе периодической системы Менделеева Д. И. ионный и атомный радиус элементов возрастает. В этом же направлении возрастают и координационные числа элементов. Так, для d-металлов четвертого периода наиболее характерны координационные числа 4, 6, а для их аналогов шестого периода становятся обычными координационные числа 8, 9, 10 и даже 12.

Если сравниваются центральные частицы (комплексообразователи) близкого радиуса, то решающее значение приобретает их заряд. Найдена такая зависимость между степенью окисления центральной частицы и координационным числом:

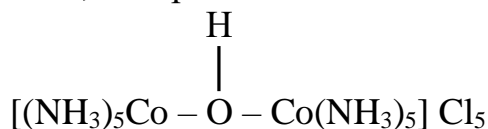
с.о.	к.ч.	Пример
+1	2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
+2	4	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
+3	6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
+4	6, 8	$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{+2}$

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Например:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^\circ$ .

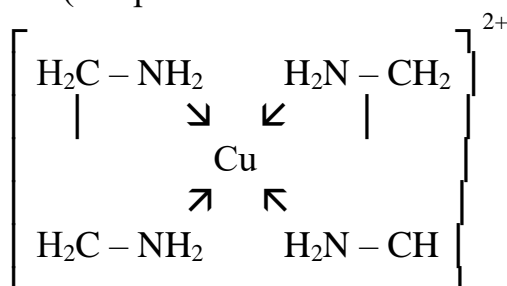
По природе лигандов различают следующие комплексные соединения:

1) аквакомплексы – (лиганды – молекулы воды)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ .

- 2) аммиакаты – (лиганды – молекулы аммиака)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .
- 3) гидроксокомплексы – (лиганды – ионы  $\text{OH}^-$ )  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ;  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ .
- 4) ацидокомплексы – (лиганды – кислотные остатки, т.е. анионы)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ .
- 5) комплексные соединения смешанного типа – (в одном комплексе различные лиганды)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ .
- 6) отдельный класс комплексных соединений составляют многоядерные комплексы, которые имеют более одной центральной частицы:

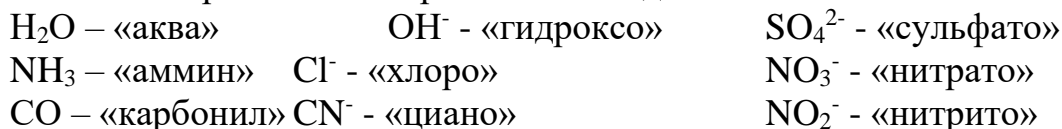


- 7) хелатные (клешневидные) комплексные соединения. Если оба донорных атома бидентатного лиганда связаны с одним и тем же центральным атомом и образуют таким образом замкнутую систему, то такое комплексное соединение называется *хелатом* (от греческого *chela* – клешня). Например:



Координационное число  $\text{Cu}^{+2}$  равно 4.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям простых солей, кислот и оснований с той лишь разницей, что указывают лиганды и степень окисления комплексообразователя. При этом лиганды называют:



В названии большинства лигандов окончанием служит буква «о». Исключений из этого правила немного. Например, «аммин», «карбонил».

Основные правила номенклатуры комплексов, следующие:

- 1) в первую очередь называют катион (комплексный или простой); во вторую – анион (комплексный или простой);
- 2) название комплексной частицы начинается с лигандов, при этом указывается их число – ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т.д. Затем называют комплексообразователь (русское или латинское название) и указывается в скобках римскими цифрами его степень окисления;
- 3) если комплексная частица является анионом, то к названию комплексообразователя добавляется окончание – ат.

Примеры:  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  – натрия гексахлороплатинат (IV);  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – гексааквахрома (III) хлорид;

## 2. Диссоциация комплексных соединений. Константа образования и нестойкости комплексов.

Как уже сказано выше, химические связи комплексообразователя с лигандами и ионами внешней сферы различны. В первом случае химическая связь имеет преимущественно ковалентный, а во втором – ионный характер. Вследствие этого в водных растворах комплексные соединения легко диссоциируют с отщеплением внешней сферы.

1)  $[Ag(NH_3)_2]Cl = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$  - первичная диссоциация комплексного соединения (как сильного электролита).

В то же время диссоциация комплексного иона идет в сравнении с первичной диссоциацией в незначительной степени, т.е. комплексный ион диссоциирует обратимо как слабый электролит:  $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$  – вторичная диссоциация комплекса. Вторичная диссоциация комплекса может быть охарактеризована константой равновесия, называемой константой нестойкости ( $K_H$ ):

$$K_H = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]}$$

Константа нестойкости характеризует устойчивость комплекса: чем больше значение  $K_H$ , т.е. чем больше концентрация в растворе ионов, на которые диссоциирует комплекс, тем слабее, более неустойчив комплекс, и наоборот.

Например, сравним  $K_H$  следующих комплексов:

Комплекс	$K_H$
$[Ag(NO_3)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$

Самый прочный комплекс – последний –  $[Ag(CN)_2]^-$ , поскольку его константа нестойкости самая маленькая.

При изучении комплексных соединений используют также величину, обратную константе нестойкости. Эта величина называется константой устойчивости ( $K_y$ ) или константой образования ( $K_{обр}$ ) комплекса:

$$K_y = \frac{1}{K_H} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}$$

Чем больше значение  $K_y$ , тем более устойчив данный комплекс. Значения  $K_H$  и  $K_y$  комплексов приводятся в справочниках при 25°C.

### Лекция 16: Природа химической связи и изомерия в комплексных соединениях

1. Метод валентных связей.
2. Теория кристаллического поля.
3. Изомерия комплексных соединений.



## 1. Метод валентных связей.

Развитие представлений о природе комплексных соединений тесно связано с созданием и развитием общей теории химической связи. Уже в 20-х годах появились первые работы, применявшие идеи ионной и ковалентной связи к комплексным соединениям. Так, Косселю и Магнусу принадлежит большая заслуга в разработке электростатических представлений, а приложение идеи о парноэлектронной связи разрабатывалось в работах Сиджвика.

В дальнейшем было разработано три квантовомеханических метода: МВС, теория кристаллического поля (ТКП) и ММО. Ни один из этих методов не предназначался для объяснения связи только в комплексных соединениях, но и в этой области применение их оказалось весьма успешным. Они не являются противоположными друг другу. Наоборот, во многих отношениях они дополняют друг друга, трактуя одни и те же вопросы с различных точек зрения, и зачастую приводят к идентичным результатам.

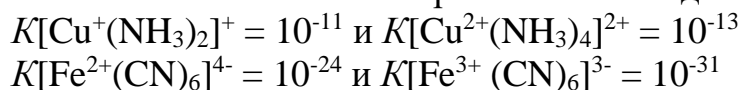
МВС, являющийся развитием идей о парноэлектронной связи, широко использовался в 30—40-х годах. В последующее десятилетие он уступил место ТКЛ, которая представляет собой возрождение электростатических представлений на квантовомеханической основе. Усовершенствованная модель ТКП, учитывающая наличие в комплексах определенной доли ковалентной составляющей, известна под названием теории поля лигандов (ТПЛ). Наиболее современным и универсальным методом, охватывающим все случаи взаимодействия, является ММО. Интерес к этому методу и количество полученных при помощи его результатов непрерывно возрастают. Несмотря на это в настоящее время из трех квантовомеханических методов ведущую роль играет ТКП, при помощи которой более просто с меньшей затратой труда получено наибольшее количество результатов.

По простой электростатической модели (Коссель и Магнус, 1916–1922) взаимодействие между комплексообразователем и ионными или полярными лигандами подчиняется закону Кулона. При этом предполагается, что образующие комплекс частицы представляют собой недеформируемые шары с определенным зарядом и радиусом. Устойчивый комплекс получается, когда силы притяжения к ядру комплекса уравновешивают силы отталкивания между лигандами. При дальнейшем увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними возрастают и комплекс становится непрочным. Эта модель позволила для ряда комплексов металлов оценить устойчивость, предсказать координационные числа и пространственное расположение лигандов.

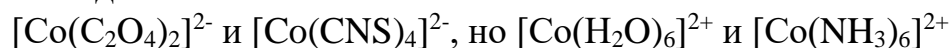
На основе кулоновского взаимодействия заряженных частиц с учетом принципа наименьшей энергии системы были рассчитаны оптимальные значения координационных чисел. Так, для комплексообразователей в степени окисления +1 координационная валентность (КВ) равна 1 или 2; для степени окисления +2  $КВ = 2$ , а для +3  $КВ = 4,5$  или 6. Кроме того, было показано, что наиболее распространенным координационным числам 2, 4, 6 соответствуют линейные, тетраэдрические и октаэдрические комплексы.

Согласно закону Кулона, прочность комплекса увеличивается с ростом заряда и уменьшением радиусов комплексообразователя и лигандов. Например, для галогенокомплексов алюминия  $[AlF_4]^-$  устойчивость убывает в направлении от

фторокомплексов к иодокомплексу, так как в этом ряду закономерно растет размер лигандов. Устойчивость комплексов с одними и теми же лигандами в более высокой степени окисления комплексообразователя всегда выше. Например:



Так как силы отталкивания между ионами больше, чем между нейтральными лигандами, координационное число в комплексе с ионными лигандами оказывается меньше, чем в комплексе с дипольными молекулами. С ионными лигандами  $\text{Co}^{2+}$  дает комплексы с  $\text{KB} = 4$ , тогда как с дипольными молекулами координационное число возрастает до 6:



Электростатическая теория очень наглядна, и потому для качественных выводов ею широко пользуются и теперь. Однако она не в состоянии объяснить целый ряд фактов: 1) почему существуют комплексы с неполярными лигандами и комплексообразователем в нулевой степени окисления, например  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]$  и др.; 2) почему комплексы переходных металлов второго и третьего рядов характеризуются большей устойчивостью сравнительно с комплексами переходных металлов первого ряда. При одинаковом заряде размеры ионов второго и третьего рядов переходных металлов больше, чем у первого, и поэтому по электростатическим представлениям комплексы тяжелых металлов должны были быть менее устойчивыми; 3) чем обусловлены магнитные и оптические свойства комплексных соединений.

Весьма наглядным способом описания комплексных соединений является МВС, предложенный и разработанный Полингом в 30-х годах, вскоре после создания квантовой механики. В основе метода лежат следующие положения:

1. Связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная. Лиганды предоставляют электронные пары, а ядро комплекса – свободные орбитали. Мерой прочности связи служит степень перекрывания орбиталей. При этом учитываются только угловые функции, вкладом радиальной составляющей пренебрегают.

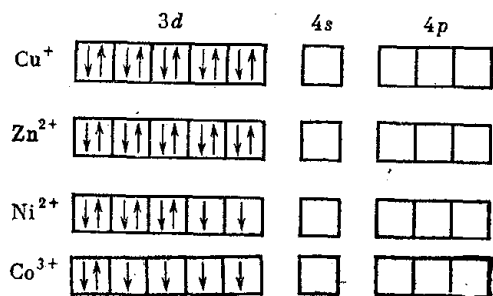
2. Орбитали центрального атома, участвующие в образовании связи, подвергаются гибридизации. Тип гибридизации определяется числом, природой и электронной структурой лигандов. Гибридизация электронных орбиталей комплексообразователя определяет геометрию комплекса.

3. Дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем что наряду с  $\sigma$ -связями могут возникать и  $\pi$ -связи. Это происходит, если занятая электронами орбиталь центрального атома перекрывается с вакантной орбиталью лиганда. Перераспределение электронной плотности в результате  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания происходит в противоположных направлениях: при возникновении  $\sigma$ -связи идет перенос на комплексообразователь, при  $\pi$ -связывании — от него к лигандам.

4. Магнитные свойства, проявляемые комплексом, объясняются исходя из заселенности орбиталей. При наличии неспаренных электронов комплекс парамагнитен. Спаренность электронов обуславливает диамагнетизм комплексного соединения.

Рассмотрим, как МВС описывает электронную структуру и свойства некоторых комплексов, образованных металлами первого переходного ряда: медью, цинком, никелем и кобальтом. Напомним, электронные структуры ионов указанных металлов-

комплексообразователей:



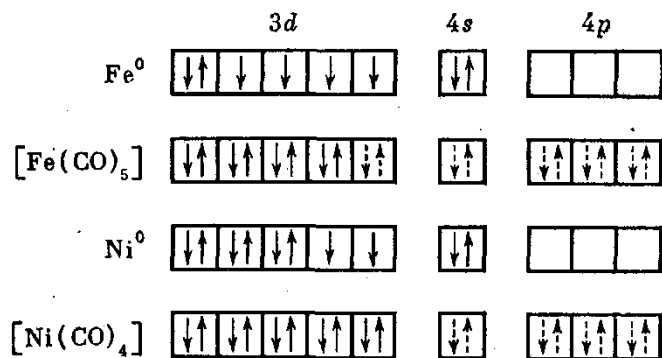
При образовании комплекса распределение электронов на  $d$ -орбиталях комплексообразователя может оставаться таким же, как у изолированного иона, или испытывать изменения (см. табл. 20). В приведенных примерах медь, никель (в  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ) и кобальт (в  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ) сохранили электронную структуру катионов, в то время как в остальных комплексах произошло спаривание электронов. Освобождающиеся электронные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей с лигандами. Как видно из табл. 16.1, при образовании октаэдрических комплексов гибридизация может осуществляться либо с использованием внутренних  $(n - 1)d$ -орбиталей ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ), либо внешних  $nd$ -орбиталей ( $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ). В табл. 16.1 собственные электронные пары комплексообразователя изображены стрелками, а электронные пары лигандов, ответственные за донорно-акцепторные  $\sigma$ -связи, представлены пунктирными стрелками.

При внешней гибридизации связи образуют более удаленные и менее плотные  $4d$ -орбитали. Степень перекрывания электронных облаков при этом меньше, и связь лигандов с комплексообразователем слабее, чем при внутренней гибридизации. Поэтому в комплексе  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  замещение ионов фтора идет легко и он более реакционноспособен, чем  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в котором гибридизация внутренняя. Приведенные в табл. 16.1 электронные структуры комплексов правильно отражают их магнитные свойства. Так,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  диамагнитны: у них нет неспаренных электронов. В противоположность им  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  парамагнитны. При этом парамагнетизм этих соединений пропорционален числу неспаренных электронов.

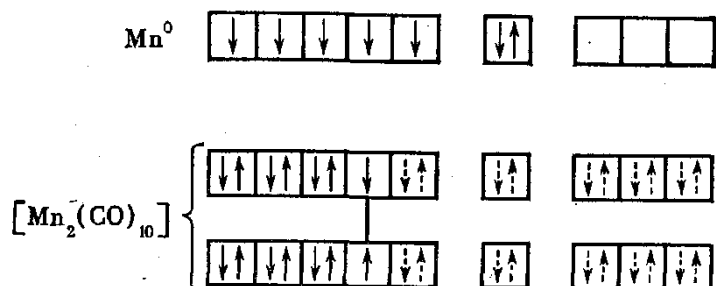
Таблица 16.1 – Некоторые комплексы металлов в МВС

Комплекс	Заселенность орбиталей комплексообразователя				Тип гибридизации орбиталей ядра комплекса	Структура комплекса
	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$		
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$					$sp$	Линейная
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$					$sp^3$	Тетраэдрическая
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$					$dsp^2$	Квадратная
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$					$sp^3$	Тетраэдрическая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$					$d^3sp^3$	Октаэдрическая
$[\text{CoF}_6]^{3-}$					$sp^3d^2$	Октаэдрическая

МВС дает возможность трактовать комплексы с нейтральными лигандами. Например, в карбонилах роль комплексообразователей играют атомы переходных металлов в нулевой степени окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы окиси углерода. Карбонилы — диамагнитные вещества, поскольку все электроны металла спарены. Ниже приведена картина заселенности электронных орбиталей нейтральных атомов железа и никеля, а также карбонилы этих металлов ( $Fe(CO)_5$  и  $[Ni(CO)_4]$ ):



Если атом металла содержит нечетное число электронов, то возникает кластер со связью металл—металл. Например, карбонил марганца имеет состав  $[Mn_2(CO)_{10}]$  и является кластером:



В ряду  $[Ti(CO)_4]$ ,  $[Cr(CO)_6]$ ,  $[Fe(CO)_5]$ ,  $[Ni(CO)_4]$  все имеющиеся у металла валентные электроны заселяют d-орбитали. Оставшиеся свободными  $(n - 1)d$ -, s- и p-орбитали используются для образования донорно-акцепторной связи с неподеленными электронными парами углерода в молекулах CO. МВС имеет некоторые недостатки:

1. Пригоден для описания только ограниченного круга веществ. Комплексные соединения с многоцентровыми связями МВС совсем не рассматривает.
2. Не объясняет и не предсказывает оптические свойства комплексных соединений, так как не учитывает возбужденные состояния.
3. Не дает оценку энергий для различных структур комплексов. Поэтому не может объяснить, почему комплексы некоторых металлов, построенные в форме квадрата, отличаются достаточной прочностью и не переходят в более симметричные тетраэдрические комплексы.

## 2. Теория кристаллического поля.

Теория кристаллического поля (ТКП) основывается на электростатической модели. Поэтому можно считать, что она является дальнейшим развитием на

квантовомеханической основе электростатической теории Косселя и Магнуса. Согласно ТКП связь между ядром комплекса и лигандами ионная или ион-дипольная. При этом комплексообразователь рассматривается с детальным учетом его электронной структуры, а лиганды – как бесструктурные заряженные точки, создающие электростатическое поле. Основное внимание ТКП уделяет рассмотрению тех изменений, которые происходят в комплексообразователе под влиянием поля лигандов.

Вырождение орбиталей, характерное для изолированного атома или иона металла, в поле лигандов снимается. Причина снятия вырождения – различие в форме орбиталей и их ориентации в пространстве. На рис. 16.1 показано расположение d-орбиталей комплексообразователя для октаэдрического комплекса.

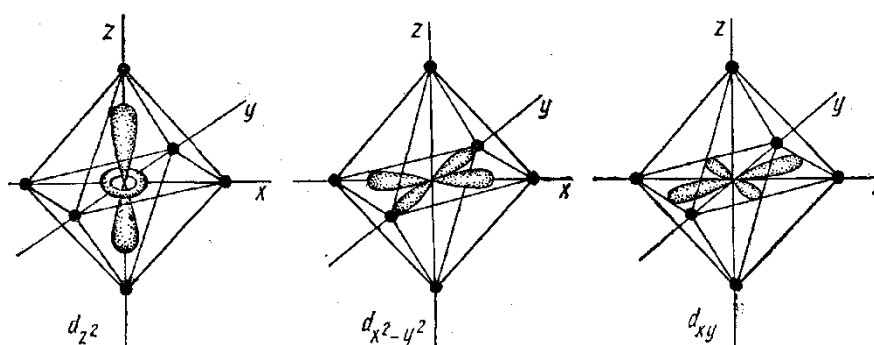


Рисунок 16.1 – Ориентация d-орбиталей комплексообразователя в октаэдрическом поле лигандов

Электронная плотность орбиталей  $dz$  и  $dx^2-y^2$  сконцентрирована вдоль координатных осей, тогда как орбитали  $dxy$ ,  $dxz$ ,  $dyz$  расположены по биссектрисам между осями. Поэтому электроны  $dz^2$  и  $dx^2-y^2$ -орбиталей (обозначаемых  $dy$ ) испытывают со стороны отрицательно заряженных лигандов большее отталкивание, чем электроны трех других орбиталей, называемых  $d\varepsilon$ . В результате энергия  $dy$ -орбиталей повышается, а  $d\varepsilon$ -орбиталей понижается, т. е. происходит энергетическое расщепление (рис. 16.2). При этом  $dy$ -орбитали дважды вырождены, а  $d\varepsilon$ -орбитали — трижды. Энергетическое расстояние между  $d\varepsilon$ - и  $dy$ -орбиталями называется энергией расщепления и обозначается  $Dq = \Delta_{окт}$ . Так как средняя энергия орбиталей должна быть неизменной, то понижение трехкратновырожденных  $d\varepsilon$ -орбиталей должно быть скомпенсировано повышением двукратновырожденных  $dy$ -орбиталей. Поэтому  $dy$ -орбитали располагаются на  $0,6Dq$  выше, а  $d\varepsilon$  — на  $0,4Dq$  ниже средней энергии вырожденных d-орбиталей в поле лигандов.

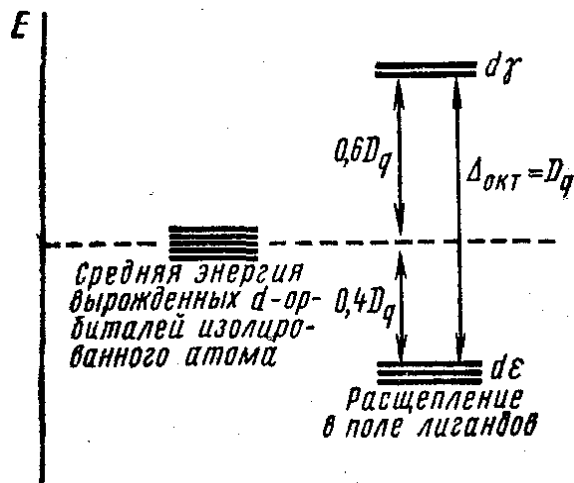


Рисунок 16.2 – Расщепление энергетических уровней d-орбиталей в октаэдрическом поле

В тетраэдрическом комплексе (рис. 16.3) орбитали  $dz^2$  и  $dx^2-y^2$  испытывают меньшее отталкивание от лигандов и потому обладают более низкой энергией, чем орбитали  $dx_y$ ,  $dx_z$ ,  $dy_z$ . Энергетическое расщепление для тетраэдрического поля лигандов представлено на рис.16.3.

Поля другой симметрии дают более сложную картину расщепления. Величина энергии расщепления  $\Delta$ , являющаяся мерой силы кристаллического поля, зависит от природы образующих комплекс частиц и от симметрии поля. Установлено, что расщепление увеличивается с ростом заряда комплексообразователя. В группах Периодической системы при прочих равных условиях расщепление растет с переходом от легких к тяжелым.

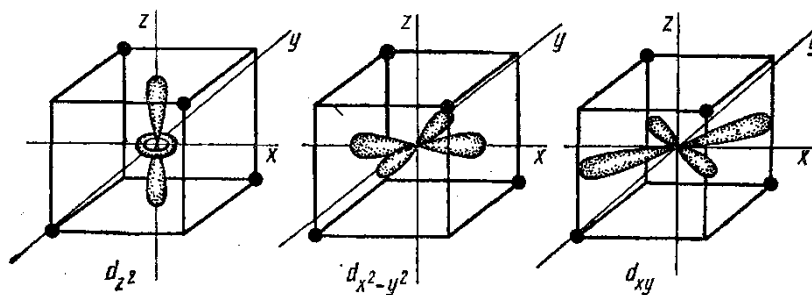


Рисунок 16.3– Расположение d-орбиталей комплексообразователя в тетраэдрическом поле лигандов комплексообразователей.

Объясняется это тем, что при повышении главного квантового числа орбитали простираются в пространстве дальше и поэтому сильнее взаимодействуют с лигандами. Расщепление, получаемое в комплексах одного и того же комплексообразователя с различными лигандами, убывает в следующем порядке:



Эта последовательность лигандов по создаваемому кристаллическому полю называется спектрохимическим рядом.

Распределение электронов комплексообразователя по расщепленным

энергетическим уровням в слабом поле подчиняется общим принципам; а) первоочередного заполнения наиболее низких уровней; б) Гунда; в) Паули. Однако в сильных полях при достаточном числе электронов происходит полное заполнение орбиталей с низкой энергией сначала по одному, а затем по два электрона на каждой орбитали (спаривание). Лишь после этого начинают заполняться электронные орбитали с высокой энергией. Спаривание требует затраты энергии  $P$ , так как оно принуждает электроны находиться в одной области околоядерного пространства и тем самым увеличивает отталкивание между ними.

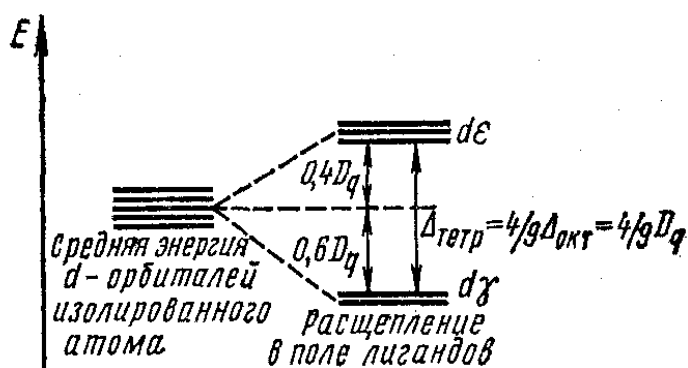
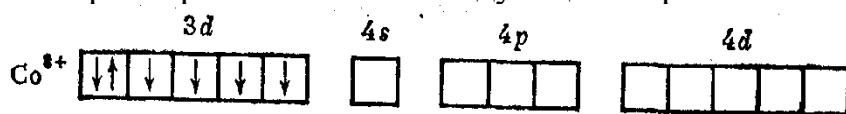


Рисунок 16.4 – Расщепление энергетических уровней d-орбиталей в тетраэдрическом поле

Величина  $P$  рассчитывается методами квантовой механики и может быть определена экспериментально из спектральных данных. Энергия спаривания электронов падает в группах по мере увеличения атомного веса комплексообразователя, так как орбитали с увеличением главного квантового числа становятся все более диффузными и поэтому уменьшается отталкивание спариваемых электронов.

Заселение электронами орбиталей в каждом конкретном случае зависит от соотношения между величинами энергий расщепления  $\Delta$  и спаривания  $P$ . При  $\Delta < P$  (слабое поле) электроны будут занимать разные орбитали и спины их параллельны. Комплексы при этом высокоспиновые. При  $\Delta > P$  (сильное поле) электроны спариваются на  $d_e$ -уровнях, и в результате образуются низкоспиновые комплексы. Наконец, при  $\Delta = P$  оба состояния (высоко- и низкоспиновое) равновероятны. Средняя энергия спаривания для ионов первого ряда переходных металлов в аквакомплексах значительно превышает энергию расщепления. Поэтому в них не происходит спаривания электронов комплексообразователя, т. е. они должны быть парамагнитными и высокоспиновыми комплексами, что и наблюдается в действительности.

Рассмотрим распределение d-электронов иона  $Co^{3+}$  при образовании октаэдрических комплексов  $[CoF_6]^{3-}$  и  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . В изолированном ионе  $Co^{3+}$  внешние электроны располагаются следующим образом:



В слабом поле лигандов  $F^-$  энергия расщепления мала:  $\Delta < P$ , и заселение электронов по орбиталям  $Co^{3+}$  такое же, как и в свободном ионе. В сильном же поле,

создаваемом молекулами аммиака (спектро-химический ряд),  $\Delta > P$  и энергетически более выгодно, когда электроны иона  $\text{Co}^{3+}$  располагаются только на  $ds$ -орбиталях. В соответствии с этим комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  является высокоспиновым, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  — низкоспиновым. При этом в первом случае осуществляется внешняя  $sp^3d^2$ -гибридизация, а во втором — внутренняя. В результате комплекс  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  парамагнитен, а  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  диамагнитен.

**Окраска комплексных соединений.** Наряду с магнитными свойствами представление о расщеплении энергетических уровней комплексообразователя может быть использовано для объяснения окраски комплексных соединений. Предположим, что у комплексообразователя налицо электрон, который в основном состоянии находится на орбитали  $d\varepsilon$  (при октаэдрической координации). Если сообщить комплексу квант энергии, как раз отвечающий разности энергий между уровнями  $d\varepsilon$  и  $d\gamma$ , то он поглотится, а электрон перейдет на уровень  $d\gamma$ . Состояние возбуждения существует недолго, и система возвратится в исходное состояние. Этот процесс происходит непрерывно, а так как он связан с поглощением квантов определенной энергии, излучение будет поглощаться избирательно. Значит комплексное соединение будет окрашенным.

Эти закономерности наблюдаются в водном растворе солей титана  $\text{Ti}^{3+}$  и ванадия  $\text{V}^{4+}$ . Единственный  $d$ -электрон, например, в ионе  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  переходит с  $d\varepsilon$  на  $d\gamma$  (поглощая свет), что и обуславливает фиолетовую окраску комплекса. Таким образом, цвет комплекса обусловлен величиной энергии расщепления  $A$ . Происхождение окраски комплексов может иметь и другую природу. Иногда окраска является результатом так называемого переноса заряда. Интерпретация этого вида спектров в рамках ТКП невозможна.

**Достоинства и недостатки ТКП.** ТКП, так же как и МВС, качественно объясняет основные факты химии комплексных соединений: координационные числа, пространственные структуры, магнитные и оптические свойства. Тем не менее ТКП несовершенна. Исходя из предположения о ионном характере связи, она хорошо объясняет и дает близкие к опыту расчетные величины для комплексов с недеформируемыми или малополяризующимися лигандами, т. е. если доля ковалентной составляющей в связи невелика. При значительной доле ковалентности расчетные величины, характеризующие комплекс, не согласуются с опытными данными. Не улучшается положение и при введении представлений о поляризации и индуцированных диполях.

Подход к изучению комплексных соединений в ТКП является односторонним. Детально разбирая изменения центрального атома, ТКП вовсе не учитывает ни структурных особенностей лигандов, ни склонности некоторых из них образовывать  $\pi$ -связи. Невозможность учета влияния  $\pi$ -связей не позволяет рассмотреть с позиций ТКП некоторые вопросы комплексообразования, стереохимии и реакционной способности. ТКП имеет ограниченную применимость, так как она не применима к таким комплексам и таким свойствам, для которых существенна детальная структура лигандов.

ТКП приложима лишь к комплексным соединениям, в которых комплексообразователь содержит свободные электроны. Поэтому она не позволяет изучать не только все производные непереходных элементов ( $\text{B}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ), но и многие производные переходных ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и др.). Кроме того, энергетический эффект



расщепления по сравнению с общей энергией комплексообразования невелик (не превышает 10%). Поэтому применимость ТКП ограничена теми свойствами, которые практически не зависят от абсолютной величины энергии.

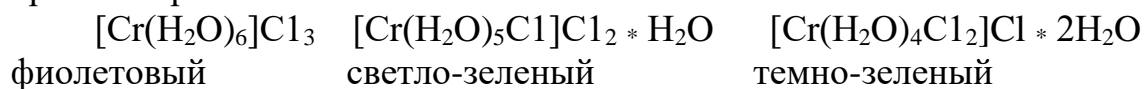
Основным затруднением ТКП является то, что она не учитывает частично ковалентный характер связей металл – лиганд. Поэтому все эффекты, обусловленные ковалентным характером связи, в простом методе ТКП остаются необъясненными. С другой стороны, ТКП позволяет очень легко и просто рассчитать (для своих объектов) значения многих характеристик комплексов. В противоположность этому расчеты по ММО значительно более трудоемки. По объему полученных при помощи ТКП результатов она все еще занимает ведущее положение в ряду таких методов, как МВС и ММО.

Усовершенствованная модель ТКП, в которой электростатическое взаимодействие дополнено идеей перекрывания орбиталей, называется теорией поля лигандов (ТПЛ). Она с успехом применяется к большому числу комплексов переходных металлов в обычных степенях окисления, где величины перекрываний электронных облаков не слишком велики. В тех же комплексах, где перекрывание существенно, методы ТКП и ТПЛ непригодны. Для описания подобных комплексов надо пользоваться ММО.

### 3. Изомерия комплексных соединений.

В химии комплексных соединений изомерия очень распространена. Различают сольватную, ионизационную, координационную, оптическую и другие виды изомерии.

Сольватная (в частности гидратная) изомерия обнаруживается в отдельных изомерах, когда распределение молекул воды между внутренней и внешней сферой оказывается неодинаковым. Например, для гексааквохром (3+) хлоридов известны такие три изомера:



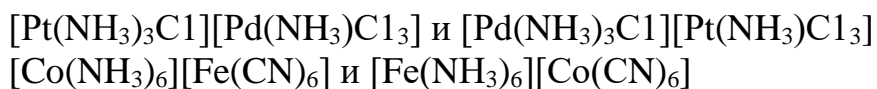
Валовый состав всех изомеров одинаковый. Но в первом случае все шесть молекул воды находятся во внутренней сфере, во втором — пять, а в третьем — только четыре. Так как структура этих комплексов различна, различны и их свойства (спектры поглощения, количества хлора, осаждаемые нитратом серебра из свежеприготовленных растворов изомеров, и т. п.).

Ионизационная изомерия связана с различной легкостью диссоциации ионов из внутренней и внешней сферы комплекса. Примерами ионизационных изомеров могут служить

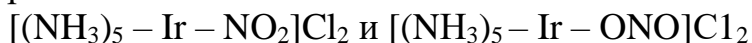


Координационные емкости лигандов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Br}^-$  для этих соединений одинаковы и равны 1. Первая соль дает осадок с раствором  $\text{BaCl}_2$ , но не дает с  $\text{AgNO}_3$ . Вторая реагирует с раствором нитрата серебра, но не образует осадка с хлоридом бария. Объясняется это тем, что в структуре первого соединения ион  $\text{SO}_4^{2-}$  находится во внешней сфере, а ион  $\text{Br}^-$  — во внутренней сфере. Во втором комплексе все наоборот.

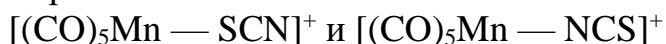
Координационная изомерия встречается только у бикомплексных соединений. Например,



Солевая изомерия, или изомерия связи, возникает тогда, когда монодентатные лиганды могут координироваться через два разных атома. Например, ион  $\text{NO}_2^-$  может присоединяться к центральному атому через азот или через кислород. Это обуславливает существование у иридия, кобальта и некоторых других металлов двух изомеров:



Роданид-ион также может координироваться через разные атомы (азот или сера), например:

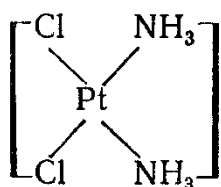


Таким образом, изомерия связи может наблюдаться у лигандов, которые содержат, по крайней мере, два разных атома с неподеленными электронными парами.

Пространственная (геометрическая) изомерия обусловлена тем, что в комплексах металлов лиганды могут занимать различные места вокруг комплексообразователя. Так как одинаковые лиганды располагаются либо рядом (цис-положение), либо напротив (транс-положение), этот тип изомерии часто называют цис-транс-изомерией.

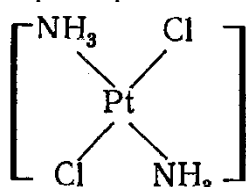
Цис-транс-изомерия характерна для октаэдрических и квадратных комплексов. Она невозможна для тетраэдрических структур, а также для соединений с координационным числом 2 и 3. Число изомеров, т. е. число вариантов расположения лигандов, зависит как от строения комплексного соединения, так и от количества неодинаковых лигандов.

Для квадратных комплексов типа  $\text{MA}_4$  и  $\text{MA}_3\text{B}$  (M — комплексообразователь) возможен только один вариант пространственного расположения. Для комплексов типа  $\text{MA}_4\text{B}_2$  имеются два изомера. Примером может служить дихлородиамминплатина:



цис -изомер

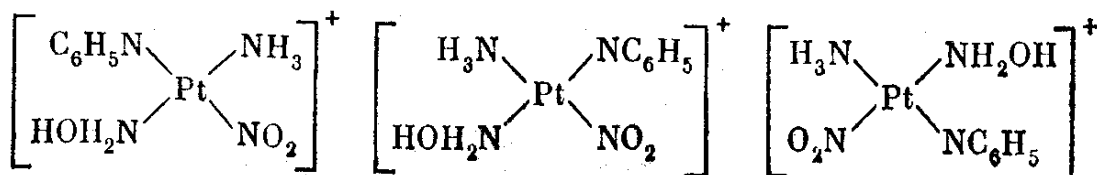
(оранжевые кристаллы)



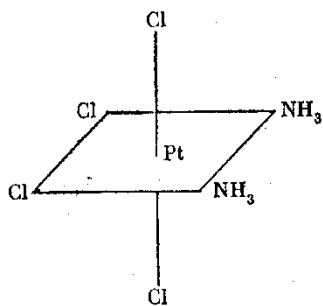
транс -изомер

(желтые, менее растворимые в воде кристаллы)

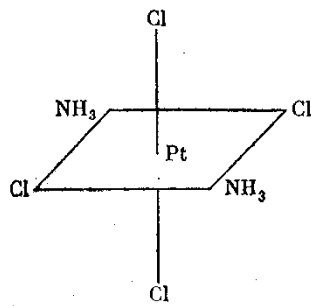
Два изомера возможны и для соединений типа  $\text{MA}_2\text{BC}$ . Для соединений с четырьмя разными заместителями возможны уже три геометрических изомера. Так, для комплекса  $[\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{NH}_3(\text{NH}_2\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{N}]^+$  возможны следующие изомеры:



Октаэдрические комплексы типа  $\text{MA}_6$  и  $\text{MA}_5\text{B}$  не имеют изомеров, так как в октаэдре все положения равноценны. Для комплексов  $\text{MA}_4\text{B}_2$  возможны два геометрических изомера:



цис-изомер  
(оранжевые кристаллы)



транс-изомер  
(желтые кристаллы)

Цис- и транс-изомеры отличаются друг от друга физическими и химическими свойствами. Получаются они при окислении хлором соответствующих цис- и транс-форм квадратных комплексов, (например



цис-форма квадратного комплекса      цис-форма октаэдрического комплекса

По два изомера может быть получено у комплексов  $\text{MA}_3\text{V}_3$ . При увеличении числа неодинаковых лигандов число геометрических изомеров растет. Для соединений с шестью разными лигандами должно существовать 15 изомеров. Изучение геометрической изомерии имело большое значение для установления пространственного строения комплексных соединений. На основании того, что для комплексов  $\text{MA}_2\text{V}_2$  и  $\text{MA}_4\text{V}_2$  удавалось синтезировать по два изомера, Вернер приписал им квадратное и октаэдрическое строение. Подавляющее большинство комплексных соединений  $\text{MA}_2\text{V}_2$  изомеров не имеет. Для них Вернер постулировал тетраэдрическую структуру. Все предположения были позднее подтверждены современными методами исследования строения вещества.

Роль комплексных соединений в биологических процессах чрезвычайно велика, так как они лежат в основе живой природы. Два вещества, без которых не возможна жизнь высших животных и растений (гемоглобин и хлорофилл) являются комплексными соединениями. Многие ферменты для проявления своей максимальной активности требовали либо добавления иона металла, либо эти ферменты уже содержали ион металла, то есть являлись металлоферментами. Активным центром в металлоферментах, которые являются комплексными соединениями, является ион металла (комплексообразователь), участвующий в каталитическом процессе. Так, ферменты каталаза и пероксидаза, которые катализируют реакции окисления пероксидом водорода, имеют в своей структуре ген (как в гемоглобине), в центре которого находится ион железа.

Молибденсодержащие ферменты участвуют в организме в окислительно-восстановительных реакциях. Важное значение имеют ферменты содержащие марганец  $\text{Mn}^{+2}$  или  $\text{Mn}^{+3}$  и др..

В медицине применяются комплексоны – это полидентатные лиганды (этилендиамин тетрауксусная кислота и др.), которые образуют с токсичными ионами металлов растворимые в воде комплексы и этим способствуют выведению этих ионов металлов из организма (ионы свинца, ртути, цинка, а также избыток ионов меди и железа). Применяя комплексоны, лечат лучевую болезнь и болезни, связанные с отложением в организме малорастворимых солей.

Было также установлено, что некоторые комплексы платины обладают противоопухолевой активностью, например, цис –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

## 2 Практический раздел

### 2.1 Перечень лабораторных работ

#### Лабораторная работа №1. Скорость химических реакций

**Оборудование и реактивы.** Прибор для изучения зависимости скорости реакции от температуры. Секундомер. Растворы: серной кислоты (2н.), тиосульфата натрия (1н.; 0,5н.).

#### **Опыт 1. Влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость реакции взаимодействия его с серной кислотой при постоянной температуре**

Взаимодействие тиосульфата натрия с кислотой протекает относительно медленно и сопровождается выделением в осадок серы (вначале появляется опалесценция, а затем сера оседает на стенках пробирки плотным слоем):



**Скорость реакции условно можно выразить как величину, обратную времени протекания реакции (от момента смешения реагентов до помутнения раствора).**

Перед началом работы следует провести качественный опыт, чтобы научиться отмечать момент самого первого появления опалесценции (лучше наблюдать на темном фоне). Затем в пять сухих пробирок внести раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  разных концентраций, например: в первую— 2 капли 1 н. Раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 8 капель воды; во вторую—4 капли 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 6 капель воды; в третью—6 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 4 капли воды; в четвертую—8 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 2 капли воды; в пятую— 10 капель 1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Содержимое первых четырех пробирок осторожным встряхиванием перемешать.

Если обозначить концентрацию тиосульфата натрия в первой пробирке с моль/л, тогда концентрация тиосульфата натрия во второй пробирке составит  $2c$  моль/л, в третьей —  $3c$  моль/л, в четвертой —  $4c$  моль/л, в пятой —  $5c$  моль/л.

В первую пробирку внести 1 каплю 1 н. раствора серной кислоты, одновременно включив секундомер. В момент появления опалесценции секундомер выключить. Таким образом, получим время течения реакции  $\tau_1$  в секундах. Аналогично определить время течения реакции во второй, третьей, четвертой и пятой, пробирках —  $\tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$  соответственно. Вычислить скорость реакции в каждой пробирке —  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$  как величину, обратную времени ( $v=1/\tau$ ). ,

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации и сделать вывод о характере этой зависимости.

#### **Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при постоянной концентрации реагентов**

Для выполнения используется прибор, показанный на рисунке 1.

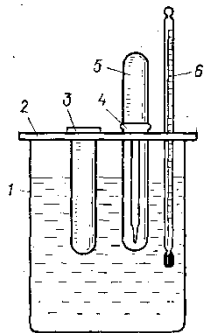


Рисунок 1.1 – Прибор для изучения зависимости скорости реакции от температуры:

1 — термостойкий стакан (500—600 мл); 2—крышка с тремя отверстиями; 3 — пробирка для раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 4 — пробирка для раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 — капельница; 6 — термометр

В стакан 1 налить на  $\frac{3}{4}$  его объема воду с температурой  $60 - 65^\circ\text{C}$ . В пробирку 3 внести 10 капель 0,5 н. раствора тиосульфата натрия, а в пробирку 4 - 0,5 - 1 мл 1 н. раствора серной кислоты и выдержать пробирки в термостате около 2 мин. Затем в пробирку 3 внести 1 каплю раствора серной кислоты из пробирки 4, одновременно включить секундомер и отметить температуру  $t_1$  по термометру. В момент появления опалесценции секундомер выключить. Скорость реакции  $v_{t1}$  при данной температуре вычислить как в опыте 1.

В стакане 1 создать температуру примерно на  $10^\circ$  ниже предыдущей добавлением холодной воды. Заменить пробирку 3 другой пробиркой, содержащей 10 капель 0,5 н. раствора тиосульфата натрия. Определить скорость течения реакции  $v_{t2}$  при температуре  $t_2$ , как описано выше. Аналогично определить скорость реакций  $v_{t3}$  и  $v_{t4}$ , при температурах  $t_3$  и  $t_4$ , снижая температуру реакции каждый раз примерно на  $10^\circ\text{C}$ .

Построить график зависимости скорости реакции от температуры и определить характер этой зависимости. Используя полученные экспериментальные значения скоростей реакции при температурах  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  и  $t_4$ , вычислить несколько значений температурного коэффициента  $\gamma$  и его среднее значение.

### Опыт 3. Влияние катализаторов на скорость химических реакций

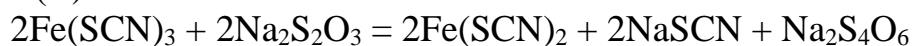
**Оборудование и реактивы.** Секундомер. Цилиндр (10 мл). Цинк гранулированный. Сульфат марганца (II). Оксид марганца (IV). Оксид хрома (III). Оксид кремния (IV). Железные стружки. Растворы: серной кислоты (1:3), соляной кислоты (1:2), пероксида водорода (30%-ный), формалина, тиосульфата натрия (0,2 М), сульфата меди (II) (0,1 М), перманганата калия (0,05 М), нитрата калия (насыщ.), хлорида железа (III) (0,0008 М), тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,0025 М), щавелевой кислоты (1 М).

### Опыт 4. Гомогенный катализ

**Взаимодействие тиоцианата железа (III) с тиосульфатом натрия в присутствии сульфата меди (II)**

В пробирку с 3 мл 0,0008 М раствора хлорида железа (III) прилить равный объем 0,0025 М раствора тиоцианата аммония. Полученный раствор тиоцианата железа (III) красного цвета разлить поровну в три пробирки. В первую пробирку прибавить 5 капель 0,2 М раствора тиосульфата натрия и по секундомеру отметить время от момента добавления  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания раствора, которое происходит в

результате восстановления красного тиоцианата железа (III) в бесцветный тиоцианат железа (II):



Во вторую пробирку добавить 2 капли 0,1 М раствора сульфата меди (II), 5 капель 0,2 М раствора тиосульфата натрия и вновь отметить время от момента приливания тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора. В третью пробирку добавить 5 капель 0,1 М раствора сульфата меди (II) и 5 капель 0,2 М раствора тиосульфата натрия. Отметить время течения реакции. Как влияет различное содержание сульфата меди (II) (катализатора) на скорость реакции?

#### **Опыт 5. Смещение химического равновесия путем изменения концентраций реагирующих веществ**

В пробирку, содержащую 3 мл 0,0008 М раствора хлорида железа (III), прилить равный объем 0,0025 М раствора тиоцианата аммония. Полученный раствор тиоцианата железа (III) красного цвета разлить в три пробирки. В первую пробирку добавить 5 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ , во вторую - 5 капель насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Отметить, как изменилась интенсивность окраски растворов в этих пробирках по сравнению с окраской раствора в третьей, контрольной пробирке. Составить уравнение реакции взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом аммония. По изменениям интенсивности окраски растворов в первой и второй пробирках сделать выводы о направлении смещения химического равновесия при добавлении: а) хлорида железа (III); б) тиоцианата аммония. Изменяется ли при этом значение константы равновесия?

#### **Опыт 6. Смещение равновесия ионизации слабого электролита**

**Добавление соли слабой кислоты к раствору этой кислоты.** В две пробирки внести по 6—8 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты и по 1 капле раствора метилового оранжевого. В одну из пробирок добавить несколько кристаллов  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , перемешать стеклянной палочкой и сравнить интенсивность окраски в обеих пробирках. Написать уравнение ионизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и объяснить, как смещается равновесие ионизации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при добавлении ацетат-иона. Как меняется при этом степень ионизации уксусной кислоты и концентрация ионов  $\text{H}^+$ ?

**Добавление соли слабого основания к раствору этого основания.** В две пробирки внести по 6—8 капель 0,1 н. раствора аммиака и по 1 капле спиртового раствора фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , перемешать стеклянной палочкой и сравнить интенсивность окраски в обеих пробирках. Написать уравнение ионизации  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и объяснить, как смещается равновесие ионизации в растворе аммиака и изменяется концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов при добавлении ионов  $\text{NH}_4^+$ .

## **Лабораторная работа №2. Приготовление растворов и растворимость**

**Приборы и реактивы.** Техничко-химические весы и разновес. Сушильный шкаф. Набор ареометров. Термометры (на 100 и 150 °С). Мензурки вместимостью 50, 25, 15 и 10 мл. Колбы конические вместимостью 50 мл. Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл. Колба плоскодонная вместимостью 200 - 250 мл. Бюкс диаметром 50 мм. Пипетка вместимостью 3 и 5 мл. Бюретка вместимостью 100 мл. Воронка диаметром

30 - 40 мм. Пробирка вместимостью 10—12 мл, диаметром 20 мм. Стаканы вместимостью 50 и 100 мл. Пинцет. Эксикатор. Едкий натр. Дихромат калия. Растворы: серной кислоты (10—15%-ный), гидроксида натрия (5%-ный; 30%-ный).

### **Опыт 1. Определение плотности раствора ареометром.**

Между плотностью раствора  $\rho$  и концентрацией растворенного вещества существует непосредственная зависимость. Для наиболее часто применяемых кислот, растворимых оснований и солей эта зависимость установлена и приводится в справочниках в виде таблиц. Благодаря этому ориентировочное определение концентрации растворенного вещества в пределах точности  $\pm 0,5\%$  может быть проведено путем экспериментального измерения плотности раствора и последующего нахождения концентрации вещества по табличным данным. Плотность раствора определяют чаще всего с помощью ареометров (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Ареометр для определения плотности раствора

Для этого исследуемый раствор наливают в стеклянный цилиндр. Осторожно погружая в него поочередно ареометры, подбирают такой из них, при котором уровень жидкости находится в пределах его шкалы. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости. С помощью ареометров плотность жидкости определяют с точностью до третьего десятичного знака.

Более точно концентрация растворенного вещества определяется методами аналитической химии.

### **Опыт 2. Приготовление растворов различной концентрации**

#### ***а) Приготовление 0,1 М и 0,1 н. растворов серной кислоты***

**Выполнение работы.** Налить имеющуюся в лаборатории серную кислоту (10—15%-ной концентрации) в стеклянный цилиндр и определить плотность ее ареометром. Какому содержанию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в %) соответствует найденная плотность?

Рассчитать, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл раствора серной кислоты заданной концентрации (0,1 М или 0,1 н. по указанию преподавателя). Отмерить этот объем мензуркой вместимостью 10—15 мл.

В мерную колбу вместимостью 100 мл (рисунок 2.2, а) примерно на  $\frac{1}{4}$  ее объема налить из промывалки дистиллированную воду. Перемешивая жидкость круговым движением колбы, понемногу через воронку перелить в нее всю кислоту из мензурки.



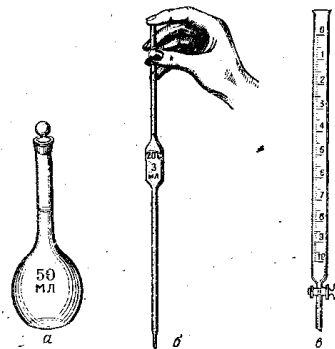


Рисунок 2.2 – Мерная посуда:  
а – мерная колба; б – пипетка; в – бюретка.

Ополоснуть воронку водой, вынуть ее и дождаться охлаждения колбы до комнатной температуры. Затем, добавляя, воду, довести уровень жидкости в колбе до метки по нижнему мениску. Последние порции воды добавлять по каплям пипеткой. Плотнo закрыть колбу пробкой, перемешать несколько раз полученный раствор, перевертывая колбу дном вверх.

Приготовленный раствор сдать лаборанту на сохранение для опыта № 3.

**б) Приготовление раствора заданной концентрации смешением растворов более высокой и более низкой концентрации**

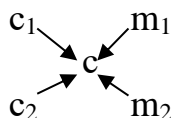
**Выполнение работы.** Приготовить 200 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, имея в своем распоряжении 30%-ный и 5%-ный растворы NaOH.

Выписать из справочника (справочник Лурье Ю. Ю.) плотности приготавливаемого и исходных растворов NaOH, зная их концентрации (в %). Рассчитать объемы исходных 30%-ного и 5%-ного раствора двумя способами.

**Первый способ расчета.** Вычислить массу 200 мл подлежащего приготовлению 10%-ного раствора и массу NaOH, содержащегося в нем. Обозначив через  $X$  мл объем 30%-ного и через  $Y$  мл - 5%-ного растворов, составить расчетные формулы для вычисления масс исходных растворов и масс NaOH, содержащегося в них.

Составить два уравнения с двумя неизвестными, приравняв в первом из них сумму масс исходных растворов массе изготавливаемого раствора, во втором - сумму масс NaOH в исходных растворах массе NaOH в изготавливаемом растворе. Решив систему составленных уравнений, найти значения  $X$  и  $Y$ , соответствующие объемам (в мл) 30%-ного и 5%-ного растворов, необходимые для приготовления 200 мл 10%-ного раствора.

**Второй способ расчета.** Этот способ известен под названием «правило креста» из-за внешнего вида схематического оформления расчета:



где  $c$  – концентрация изготавливаемого раствора, %;  $c_1$  и  $c_2$  – более высокая и более низкая концентрации исходных растворов (в случае чистой воды  $c_2 = 0$ ), соответственно, %;  $m_1$  и  $m_2$  – массы исходных растворов более высокой и более низкой концентрации, устанавливающие соотношения, в которых следует смешивать исходные растворы:  $m_1 = c - c_2$ ;  $m_2 = c_1 - c$ .

Составить схему расчета по «правилу креста» и вычислить массы исходных 30%-ного и 5%-ного растворов. Пользуясь плотностями, найти объемы растворов (в мл).

Результаты расчетов, выполненных двумя способами, не должны отличаться более чем на  $\pm 1$  мл.

Отмерить вычисленные объемы исходных растворов, слить в колбу на 200 мл, закрыть колбу пробкой и тщательно перемешать раствор, перевернув колбу несколько раз вверх дном. Отлить часть раствора в цилиндр, измерить ареометром плотность приготовленного раствора и по табл. справочника найти его концентрацию (в %). Записать в журнал все расчеты, измеренную плотность приготовленного раствора и процентную концентрацию NaOH в нем, найденную по таблице. Установить расхождение практически полученной концентрации с заданной.

### **Опыт 3. Определение концентрации кислоты**

**Выполнение работы.** В данной работе надлежит определить концентрацию серной кислоты в растворе, приготовленном в опыте *a* работы 2. Если опыт *a* не выполнялся, то получить у преподавателя раствор серной кислоты, концентрацию которой следует определить. Получить у лаборанта 0,1н. раствор щелочи, концентрация которого точно установлена, т.е. титрованный раствор, и индикатор метиловый оранжевый.

Налить в одну пробирку на 1/3 объема 2 н. раствора серной кислоты, в другую – такой же объем 2н. раствора щелочи. В обе пробирки внести по одной капле метилового оранжевого и отметить цвет раствора в кислой и щелочной среде.

Бюретку вместимостью 10 мл (см. рисунок 2.2, *в*) промыть небольшим объемом полученной кислоты, после чего вылить ее через нижний конец бюретки, снабженный зажимом или краном. Укрепить бюретку в штативе и через воронку налить в нее кислоту несколько выше нулевого деления. Кончик бюретки также должен быть заполнен раствором. Довести уровень жидкости в бюретке до нуля, выпуская раствор по каплям через нижний конец бюретки. Отсчет вести по нижнему уровню мениска.

В коническую колбочку вместимостью 30—50 мл сухой пипеткой (см. рисунок 2.2, *б*) внести 3 мл титрованного раствора едкого натра и прибавить из промывалки немного воды, доведя объем раствора до 8-10 мл. Внести в раствор одну каплю метилового оранжевого. Провести ориентировочный опыт. Для этого небольшими порциями (по 0,5 мл) приливать кислоту из бюретки в колбу со щелочью до изменения окраски метилового оранжевого. Раствор в колбочке во время опыта следует все время перемешивать легким круговым движением колбочки. Как только метиловый оранжевый изменит свою окраску, добавление кислоты прекратить и произвести отсчет объема израсходованной кислоты с точностью до десятых долей миллилитра.

Повторить титрование еще три раза, но более точно. Для этого последние порции кислоты (0,5-0,7 мл) следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилового-оранжевого от одной капли кислоты является показателем конца реакции. Определить объем израсходованной кислоты с точностью до сотых долей миллилитра.

Перед каждым титрованием колбочку для щелочи необходимо вымыть и ополоснуть дистиллированной водой, а уровень кислоты в бюретке довести до нуля.

**Запись данных опыта и расчеты.** Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде. Данные опыта записать в лабораторный журнал по следующей форме:

№ п/п	Объём 0,1н раствора щёлочи, мл	Индикатор метиловый оранжевый, число капель	Объём израсходованного раствора кислоты, мл
1	3	1	3,26
2	3	1	3,24
3	3	1	3,25
			Среднее 3,25

Из данных трех последних титрований (которые не должны расходиться между собой более чем на 0,05 мл) взять среднее значение израсходованного объема кислоты. Так как число эквивалентов вступившей в реакцию кислоты должно быть равно числу эквивалентов взятой щелочи, рассчитать нормальность кислоты по уравнению:

$$V_k \cdot N_k = V_{щ} \cdot T_{щ}.$$

Вычислите также молярность и титр (т.е. число граммов в 1 мл раствора) кислоты.

### Лабораторная работа № 3. Теория электролитической диссоциации

#### Опыт 1. Сравнение электропроводности растворов некоторых электролитов

**Выполнение работы.** Угольные электроды, укрепленные на деревянной дощечке, опустить в стакан вместимостью 50 мл и включить их в цепь последовательно с электрической лампочкой (рисунок 3.1). Вставить вилку в штепсель.

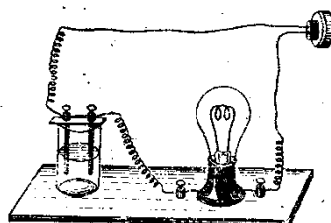


Рисунок 3.1 – Прибор для определения электропроводности раствора.

В стакан с электродами налить 20-30 мл дистиллированной воды. Загорается лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

Внести в стакан с водой 4—5 микрошпателей измельченного сахара. Является ли проводником раствор сахара? Перенести электроды в стакан с дистиллированной водой и промыть их.

В сухой стакан насыпать поваренную соль так, чтобы она покрыла дно стакана. Опустить в соль электроды. Проводит ли ток сухая соль? Прилить из промывалки 20-30 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Промыть электроды в стакане с дистиллированной водой.

Объяснить, почему раствор соли является проводником тока, хотя чистая вода и сухая соль, взятые в отдельности, тока не проводят

В четыре стакана вместимостью 50 мл каждый налить по 20- 30 мл 0,1н. растворов: в первый - хлороводородной кислоты, во второй - едкого натра, в третий - уксусной кислоты, в четвертый - раствора аммиака. Испытать электропроводность этих растворов, погружая в них электроды. После каждого испытания промывать электроды в стакане с дистиллированной водой. Во время опыта следить за накалом лампочки и по степени ее накала сделать качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Последние два раствора (уксусной кислоты и аммиака) слить вместе и испытать электропроводность полученного раствора. Объяснить разницу в степени накала лампочки в этом случае и в случае прохождения тока через уксусную кислоту и раствор аммиака, взятые отдельно. Описать наблюдаемые явления и объяснить их.

### **Опыт 2. Характер диссоциации гидроксидов**

**Выполнение работы.** Пронумеровать 5 пробирок и внести по 4-5 капель 0,5 н. растворов: в первую пробирку  $MgCl_2$ , во вторую –  $AlCl_3$ , в третью –  $Na_2SiO_3$ , в четвертую –  $NiSO_4$ , в пятую –  $ZnSO_4$ . Прибавить в пробирки 1, 2, 4, 5 по несколько капель (до начала выпадения осадков гидроксидов) 0,5н. раствора щелочи, в пробирку 3-2 н. раствора  $HCl$ . Определить химический характер выпавших гидроксидов. Для этого половину суспензии гидроксида магния отлить в чистую пробирку и прибавить к ней 4-5 капель 0,5н. раствора  $HCl$ , к оставшейся части в первой пробирке добавить дополнительно 6-8 капель 0,5 н. раствора щелочи. В обоих ли случаях растворился осадок? Кислотными, основными или амфотерными свойствами обладает  $Mg(OH)_2$ ?

Аналогичным образом исследовать свойства гидроксидов алюминия, кремния, никеля (II) и цинка. В чем они растворяются? Каковы их химические свойства?

### **Опыт 3. Сравнение химической активности кислот**

**а) Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с мрамором**  
**Выполнение работы.** В одну пробирку внести 3-4 капли 2н. раствора уксусной кислоты, в другую - столько же 2н. раствора хлороводородной кислоты. Выбрать два приблизительно одинаковых по величине кусочка мрамора и бросить по одному в каждую пробирку. Какой газ выделяется?

**Запись данных опыта.** В какой пробирке процесс идет более энергично? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций. От концентрации каких ионов зависит скорость выделения газа? В растворе какой кислоты концентраций водородных ионов больше?

Сделать вывод об относительной силе исследованных кислот.

### **б) Взаимодействие хлороводородной и уксусной кислот с цинком**

**Выполнение работы.** В одну пробирку до 1/3 ее объема налить 2н. раствор хлороводородной кислоты, в другую - столько же 2н. раствора уксусной кислоты. Выбрать два одинаковых по величине кусочка цинка. В каждую пробирку бросить по одному кусочку.

**Запись данных опыта.** В каком случае водород выделяется более энергично? Написать ионные уравнения реакций. Объяснить наблюдаемое различие в скоростях реакций.

### **Опыт 4. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов**

#### **а) Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты**

**Выполнение работы:** В две пробирки внести по 5-7 капель 0,1н. раствора уксусной кислоты. В каждую пробирку прибавить одну каплю метилового оранжевого. Под влиянием каких ионов метиловый оранжевый принимает розовую окраску? Одну пробирку с уксусной кислотой оставить в качестве контрольной, а в другую внести 3-4 микрошпателя ацетата натрия и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски метилового оранжевого?

**Запись данных опыта.** Написать уравнение диссоциации уксусной кислоты и выражение константы ее диссоциации. Объяснить, как смещается равновесие диссоциации кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняются при этом степень диссоциации уксусной кислоты и концентрация ионов  $H^+$ ?

**б) Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 5-7 капель 0,1н. раствора аммиака. В каждую пробирку прибавить одну каплю раствора фенолфталеина. Под влиянием каких ионов фенолфталеин принимает красную окраску? Одну пробирку с раствором аммиака оставить в качестве контрольной, а в другую добавить 3-4 микрошпателя хлорида аммония и перемешать раствор стеклянной палочкой. Сравнить окраску полученного раствора с окраской раствора в контрольной пробирке.

**Запись данных опыта.** Написать схему равновесия в растворе аммиака. Как смещается равновесие в этом растворе при добавлении к нему хлорида аммония? Почему при этом окраска фенолфталеина бледнеет?

**Лабораторная работа № 4. Гидролиз солей**

**Приборы и реактивы.** Водяная баня. Ацетат натрия. Карбонат натрия. Карбонат аммония. Хлорид калия. Хлорид алюминия. Хлорид олова (II). Сульфит натрия. Ацетат аммония. Индикаторы: универсальная индикаторная бумага, лакмус (нейтральный), фенолфталеин. Растворы: ацетата натрия (0,5н.); карбоната натрия (0,5н.); хлорида алюминия (0,5н.); хлорида магния (0,5н.); хлорида сурьмы (III) (0,5н.); сульфида аммония (0,5н.); хлорида олова (II) (0,5н.); хлорида аммония (0,1н.); хлороводородной кислоты (2 н.).

**Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей**

**Выполнение работы.** В семь пробирок до 1/3 их объема налить нейтральный раствор лакмуса. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а в остальные добавить по одному микрошпателю кристаллов следующих солей: в первую - ацетата натрия; во вторую - хлорида алюминия; в третью - карбоната натрия; в четвертую - карбоната аммония; в пятую - хлорида калия; в шестую - ацетата аммония. Растворы размешать (стеклянные палочки не переносить из одного раствора в другой). По изменению окраски лакмуса сделать вывод о реакции среды в растворе каждой соли.

**Запись данных опыта.** Полученные результаты свести в таблицу:

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	pH раствора (pH<7, pH = 7 или pH>7)

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый). В случае ступенчатого гидролиза написать, уравнение реакции только для первой ступени, так как практически в достаточно концентрированных растворах последующие ступени протекают очень слабо. Сделать общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных;

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

## **Опыт 2. Образование основных и кислых солей при гидролизе**

### ***а) Гидролиз ацетата алюминия***

**Выполнение работы.** В пробирку внести 7- 8 капель раствора хлорида алюминия и такой же объем раствора ацетата натрия. Укрепить пробирку в штативе и опустить в водяную баню, нагретую до кипения. Отметить образование осадка основной соли алюминия  $Al(OH)_2CH_3COO$ .

**Запись данных опыта.** Написать молекулярное уравнение реакции образования ацетата алюминия и ионное уравнение его гидролиза. Продуктом какой ступени гидролиза является образовавшийся осадок основной соли? При гидролизе каких солей могут получаться основные соли?

### ***б) Гидролиз сульфита натрия***

**Выполнение работы.** Налить в пробирку до 1/3 ее объема воды, внести туда 1—2 микрошпателя кристаллов сульфита натрия и размешать стеклянной палочкой. Две капли полученного, раствора нанести на индикаторную бумагу и определить рН.

На присутствие каких ионов в растворе указывает найденное значение рН? В результате какого процесса эти ионы появились?

По отсутствию запаха сернистого газа убедиться в том, что сульфит натрия подвергается неполному гидролизу. Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза сульфита натрия. При гидролизе каких солей получают кислые соли?

## **Опыт 3. Случаи полного (необратимого) гидролиза солей**

**Выполнение работы.** В две пробирки внести по 6 - 8 капель раствора хлорида алюминия. В одну пробирку добавить такой же объем раствора сульфида аммония, в другую - раствора карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода во второй. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

**Запись данных опыта.** Написать уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получилось сульфида и карбоната алюминия?

## **Опыт 4. Факторы, влияющие на степень гидролиза солей**

***а) Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза***

**Выполнение работы.** В две пробирки до 2/3 их объема налить дистиллированной воды. В одну пробирку внести один микрошпатель кристаллов сульфита натрия, в

другую - столько же кристаллов карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по одной капле фенолфталеина.

Написать ионные уравнения гидролиза сульфита натрия и карбоната натрия (по первой ступени). В растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна? В каком растворе концентрация ионов  $\text{OH}^-$  более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему?

Степень гидролиза какой соли при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше:  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{MgCl}_2$ ? В растворе какой соли концентрация ионов  $\text{H}^+$  выше? Проверить свой ответ опытом, определив ориентировочно при помощи индикаторной бумаги pH растворов этих солей.

Сделать общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

#### ***б) Влияние температуры на степень гидролиза соли***

**Выполнение работы.** Налить в пробирку  $\frac{1}{2}$  её объема дистиллированной воды и внести в нее 2—3 микрошпателя ацетата натрия. Написать ионное уравнение гидролиза этой соли. Какое значение должен иметь pH раствора ацетата натрия: меньше 7 или больше?

Добавить в пробирку с раствором соли одну каплю фенолфталеина. Опустить пробирку в водяную баню, нагретую до кипения.

**Запись данных опыта.** Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина при нагревании? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Охладить пробирку в холодной воде. Происходит ли снова смещение равновесия гидролиза?

Сделать вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли. Указать причины этого влияния.

#### ***в) Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли***

**Выполнение работы,** В пробирку внести 2—3 капли раствора хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавлять воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  вследствие отщепления воды.

**Запись данных опыта.** Написать ионные уравнения первой и второй ступеней гидролиза хлорида сурьмы (III) и общее уравнение ее гидролиза до образования  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Написать формулу для вычисления константы гидролиза хлорида сурьмы (III) для первой ступени. Показать при помощи этой константы, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли. Добавлением какого реактива можно уменьшить степень гидролиза хлорида сурьмы? Проверить свое заключение опытом.

Сделать общий вывод о влиянии разведения на степень гидролиза солей. Степень гидролиза, каких солей не меняется при разбавлении раствора?

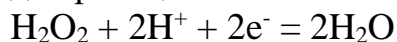
### **Лабораторная работа № 5. Окислительные и восстановительные свойства пероксидов**

#### ***а) Диспропорционирование пероксида водорода***

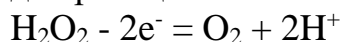
**Выполнение работы.** В пробирку с несколькими каплями пероксида водорода прибавить 2н. раствор серной кислоты. Какой газ выделяется?

Составить схему реакции диспропорционирования пероксида водорода с образованием кислорода и воды. Подобрать коэффициенты методом полуреакций:

для реакции восстановления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  - окислитель):



для реакции окисления пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$  - восстановитель):



### **б) Взаимодействие пероксида водорода с иодидом калия**

**Выполнение работы.** К раствору иодида калия, подкисленному серной кислотой, прибавить 1-2 капли раствора пероксида водорода. Для какого вещества характерна появившаяся окраска раствора?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем являлся в ней пероксид водорода?

### **в) Взаимодействие пероксида водорода с оксидом, ртути (II)**

**Выполнение работы.** Поместить в пробирку 3-4 капли раствора нитрата ртути  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить столько же 2 н. раствора щелочи до выпадения осадка оксида ртути (II). Отметить цвет осадка. Добавить 4-5 капель раствора пероксида водорода и наблюдать изменение цвета осадка вследствие образования взвешенных частиц металлической ртути. Какой газ выделяется?

Написать уравнение реакции. Окислителем или восстановителем является пероксид водорода в данной реакции?

## **Лабораторная работа № 6. Электрохимические процессы**

### **Опыт 1. Составление гальванических элементов**

#### **а) Составление медно-цинкового элемента**

**Выполнение работы.** Один из микро стаканчиков 1 (рисунок 6.1) заполнить доверху 1М раствором сульфата цинка (точнее раствором, в котором активность ионов металла равна единице), другой — 1М раствором сульфата меди. Оба стаканчика поставить в углубления подставки 2. Соединить стаканчики электролитным мостиком 3, заполненным насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Опустить в раствор сульфата цинка узкую цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди — медную. Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с гальванометром 4. Наблюдать отклонение стрелки гальванометра, указывающее на возникновение электрического тока вследствие разных значений электродных потенциалов цинка  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  меди  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ .

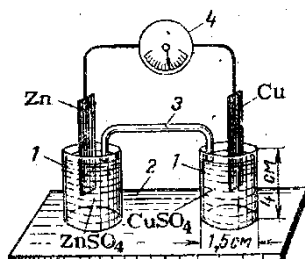


Рисунок 6.1 – Гальванический элемент

1 – микро стаканчики; 2 – подставка; 3 – электрический мостик; 4 – гальванометр.



**Запись данных опыта.** Изобразить двойной электрический слой на границе раздела металл — раствор его соли на цинковом и медном электродах. Чем они отличаются качественно?

Написать уравнения химических реакций, протекающих на электродах гальванического элемента, и суммарное уравнение химической реакции, в результате которой возникает электрический ток в данном элементе. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи? Выписать из табл. справочника числовые значения стандартных электродных потенциалов меди и цинка и вычислить э.д.с. медно-цинкового элемента. Какие ионы и в каком направлении перемещаются в растворе?

### **б) Составление концентрационного гальванического элемента**

**Выполнение работы.** Наполнить стаканчики 1 (см. рисунок 6.1) растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стаканчик —  $1\text{ M ZnSO}_4$ , второй —  $0,01\text{ M ZnSO}_4$ . Соединить стаканчики электролитным мостиком 3. Опустить в каждый стаканчик цинковые полоски и соединить их проводом с гальванометром. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

**Запись данных опыта.** Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов и уравнением Нернста, вычислить  $\varphi$  каждого электрода. Написать уравнения химических процессов, протекающих на электродах. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи? Вычислить э.д.с. концентрационного гальванического элемента.

### **Опыт 2. Определение электродных потенциалов металлов**

Измерить непосредственно потенциал отдельного электрода нельзя. Приводимые в справочниках значения электродных потенциалов являются относительными. Они измерены относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю ( $\varphi^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ ). В практической работе удобнее пользоваться другими стандартными электродами сравнения, имеющими постоянное значение электродного потенциала по отношению к стандартному водородному электроду. Чаще других применяются хлорсеребряный и каломельный электроды, электродные потенциалы которых в водородной шкале равны:  $\varphi^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0,222\text{ В}$ ,  $\varphi^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = +0,268\text{ В}$  при заполнении электрода 1 н. раствором КС1.

Для измерения э.д.с. гальванического элемента, составленного из электрода сравнения и исследуемого электрода, удобно пользоваться потенциометрами любого типа, имеющими две шкалы измерений: одну — в единицах рН, вторую — в милливольтках.

**Выполнение работы.** Определить стандартные электродные потенциалы меди  $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  и цинка  $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  используя хлорсеребряный электрод.

Для определения электродного потенциала меди собрать гальванический элемент, аналогично изображенному на рисунке, снабдив каждый стаканчик крышкой с двумя отверстиями.

### **Опыт 3. Электролиз водных растворов**

**Приборы и реактивы.** Прибор для электролиза. Графитовые стержни. Батарея карманного электрического фонаря. Медная проволока. Электрический привод. Фенолфталеин. Растворы: хлорида олова (II) (0,5 н.); иодида калия (0,1 н.); сульфата

натрия (0,5 н.); сульфата титана (IV) (0,5н.); нейтрального лакмуса, крахмала; сульфата никеля (II) (0,5 н.); тиосульфата натрия (0,5н.); сульфата меди (II) (0,5 н.).

#### **Опыт 4. Электролиз водных растворов с инертными электродами**

Описанные ниже опыты проводят в приборе, представленном на рисунке 6.2.

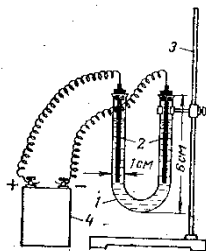


Рисунок 6. 2 – Прибор для электролиза

**1 — U-образная трубка; 2 — электроды; 3 — штатив; 4 — батарейка.**

Электролизером является U-образная трубка 1; ее закрепляют в штативе 3. Электроды 2 представляют собой графит, вынутый из карандаша (графитовые электроды), или проволочки из соответствующих металлов, (металлические электроды), вставленные в каучуковые пробочки. Пробки в электролизер вставляются неплотно. Источником тока служит батарейка 4 карманного электрического фонаря. Во всех опытах электролизер заполняют электролитом на  $\frac{1}{2}$  его объема. Электроды перед каждым опытом тщательно промывают дистиллированной водой.

##### **а) Электролиз, раствора хлорида олова (II)**

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором хлорида олова (II). В оба колена электролизера опустить графитовые электроды и соединить, их медными проволоками с электрической батарейкой. Наблюдать на катоде появление блестящих кристалликов металлического олова. Окисление или восстановление олова происходит на катоде? Написать уравнение катодного процесса. Доказать образование свободного хлора на аноде, для чего через 4-5 мин пропускания электрического тока вынуть анод из электролизера, прибавить в анодное пространство по 3-4 капли растворов иодида калия и крахмала и наблюдать, появление синего окрашивания. Написать уравнение анодного процесса.

##### **б) Электролиз раствора иодида калия**

**Выполнение работы.** В коническую пробирку налить на  $\frac{3}{4}$  ее объема раствор иодида калия и добавить по 5-6 капель фенолфталеина и крахмала. Раствор перемешать и вылить в электролизер. Опустить в него графитовые электроды и присоединить их к батарейке.

Отметить изменение цвета раствора около катода и анода. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах? Окисление или восстановление иода произошло на аноде?

Примечание. По окончании опыта анод промыть сначала тиосульфатом натрия для более полного удаления с него иода, затем дистиллированной водой.

##### **в) Электролиз раствора сульфата натрия**

**Выполнение работы.** В конической пробирке смешать приблизительно  $\frac{1}{2}$  объема пробирки раствора сульфата натрия с  $\frac{1}{4}$  объема пробирки нейтрального раствора лакмуса и вылить полученный раствор в электролизер. Пропустить через

раствор электрический ток и отметить изменение окраски в обоих коленах электролизера.

Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и на аноде? Объяснить изменение окраски лакмуса в катодном и анодном пространствах.

### г) Электролиз раствора сульфата титана (IV)

**Выполнение работы.** Заполнить электролизер раствором сульфата титана (IV) и подключить его к электрической батарее, применяя графитовые электроды. Наблюдать в одном колене электролизера появление фиолетовой окраски раствора, обусловленной образованием ионов Титана  $Ti^{3+}$ .

На каком электроде произошло образование  $Ti^{3+}$ ? Написать уравнение реакции электровосстановления титана.

### Опыт 5. Электролиз водных растворов с растворимыми анодами

**Выполнение работы.** Налить в электролизер 0,5 н. раствор сульфата меди, опустить в него графитовые электроды и пропустить через раствор электрический ток. Через несколько минут прекратить электролиз и отметить на катоде красный налет меди. Написать уравнения катодного и анодного процессов. Какой газ в небольших количествах выделяется на аноде?

Не отключая электролизер от батарейки, поменять местами электроды в коленах электролизера, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Снова пропустить электрический ток. Что происходит с медью, на аноде? Какое вещество выделяется на катоде? Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

Провести аналогичный опыт с 0,5 н. раствором сульфата никеля (II). Что выделяется на катоде? Написать уравнение катодного восстановления никеля. Какое вещество окисляется на аноде при электролизе сульфата никеля с угольным анодом? С никелевым анодом? Написать уравнения соответствующих анодных процессов.

## Лабораторная работа №7. Основные положения координационной теории

### Опыт 1. Получение и свойства некоторых аммиакатов

**Выполнение работы.** Налить в коническую пробирку 10-12 капель раствора медного купороса, после чего добавлять по каплям концентрированный раствор аммиака, встряхивая каждый раз пробирку для лучшего перемешивания её содержимого. В ходе опыта обратить внимание на первоначальное образование осадка основной соли - сульфата гидроксомеди (2), отметив его цвет, а также на последующее растворение полученного осадка в избытке аммиака и окрашенного (в какой цвет?) раствора. Какой состав образующегося при этом иона?

Разбавить раствор приблизительно равным объёмом спирта и отцентрифуговать образовавшиеся при этом кристаллы  $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$  - комплексного соединения, растворимость которого в спиртоводной смеси значительно меньше, чем в воде. Слить раствор с осадка и испытать отношение осадка к раствору любой кислоты - серной, азотной, соляной и др. Как и почему изменяется при этом окраска раствора?

Написать уравнения всех реакций, проведённых в этом опыте.

### Опыт 2. Исследование тетрааминкупро(2) сульфата

Выполнение работы. Часть вещества растворить в пробирке в небольшом количестве воды, добавить к раствору несколько капель концентрированного раствора аммиака. Сравнить полученный раствор с раствором исходного вещества - медного купороса, есть ли между ними разница?

В четыре пронумерованные пробирки внести пипеткой по 10 капель исследуемого раствора комплексной соли.

а) Проба на ион  $\text{Cu}^{2+}$  действием щёлочи. В пробирку №1 добавить несколько капель 0,1н раствора щёлочи. Наблюдается ли выпадение осадка?

б) Проба на ион  $\text{Cu}^{2+}$  действием сульфида натрия. В пробирку №2 добавить несколько капель раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Наблюдается ли выпадение осадка?

в) Проба на ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . В пробирку №3 добавить несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$  и дать отстояться.

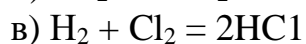
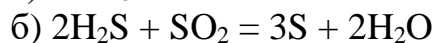
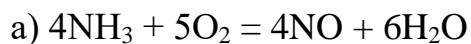
г) В пробирку № 4 по каплям добавить раствор 2н серной кислоты, наблюдать изменение окраски. После этого, добавляя по каплям раствор 30 % щелочи, попытаться осадить ион меди в виде гидроксида.

## 2.2 Задания к лабораторным работам

### Задания к лабораторной работе № 1

Какие факторы влияют на скорость химических реакций?

1. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Напишите математические выражения для скоростей реакций, протекающих по уравнениям:



2. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ , если концентрации исходных веществ увеличить в 4 раза?

3. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен трем?

4. Как изменится скорость реакции, протекающей по уравнению  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ : а) если увеличить концентрацию кислорода в 2 раза? б) если, оставив концентрацию кислорода начальной, увеличить втрое концентрацию  $\text{SO}_2$ ?

5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?

6. Почему вещества горят в кислороде значительно интенсивнее, чем на воздухе?

7. Во сколько раз необходимо увеличить для реакции  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  концентрацию сероводорода или оксида серы (IV), чтобы в обоих случаях скорость реакции возросла в 9 раз?

8. Как изменится скорость реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  при увеличении концентрации водорода и хлора в 4 раза?

9. Как влияет площадь поверхности твердых веществ на скорость их взаимодействия? Приведите примеры использования этой зависимости в химической промышленности.

10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению  $A + 2B = C$ . Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В - 0,5 моль/л. Константа скорости данной реакции 0,4. Вычислите начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л,

11. Как изменится скорость химической реакции  $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ , если давление системы увеличить в 6 раз?

12. Две реакции между простыми веществами протекают с такой скоростью, что за 1 мин образуется и первой реакции 6 г сероводорода, а во второй реакции 20 г иодоводорода. Какая из этих реакций протекает с большей скоростью?

13. Как влияет повышение (или понижение) температуры взаимодействующих веществ на скорость химической реакции?

14. Что такое температурный коэффициент химической реакции? Как изменяется скорость химической реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа?

15. Почему скорость химической реакции сильно возрастает с повышением температуры?

16. Что такое энергия активации, как она влияет на скорость химической реакции?

17. На сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 64 раза, если температурный коэффициент реакции равен двум?

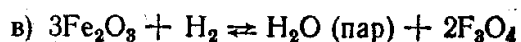
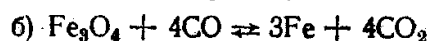
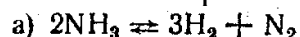
18. Скорость химической реакции при  $40^\circ\text{C}$  равна 1 моль/л · с. Вычислите скорость этой реакции при  $80^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент реакции равен четырем.

19. При увеличении температуры на  $50^\circ\text{C}$  скорость реакции возросла в 1024 раза. Вычислите температурный коэффициент реакции.

20. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если температуру газовой смеси понизить от  $140$  до  $110^\circ\text{C}$ . Температурный коэффициент реакции равен трем.

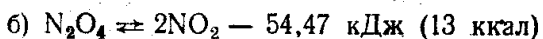
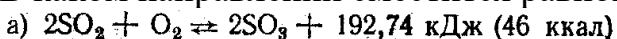
### Задания к лабораторной работе №2

1. Написать выражение констант равновесия для реакций.



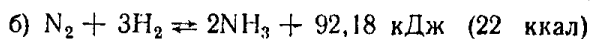
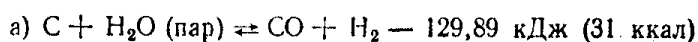
В каком направлении сместится равновесие в каждом случае при увеличении давления?

2. В каком направлении сместится равновесие следующих обратимых реакций:



при понижении температуры; при понижении давления?

3. Действием каких факторов можно сместить равновесие указанных реакций вправо?



4. Вычислить константу равновесия. К реакции  $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ , если первоначальная масса бромида водорода была равна 0,809 г, а к моменту равновесия прореагировало 5% исходного вещества.

Ответ:  $K = 0,9 \cdot 10^{-4}$ .

5. В сосуд вместимостью 0,5 л было помещено 0,5 моль водорода и 0,5 моль азота. При некоторой температуре к моменту равновесия образовалось 0,02 моль аммиака. Вычислить константу равновесия данной системы.

Ответ:  $K = 1,97 \cdot 10^{-3}$ .

6. В сосуде вместимостью 0,5 л протекает реакция

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Вычислить константу равновесия  $K$  данной системы, если первоначальные массы реагирующих веществ в данном объеме были следующие:  $\text{CH}_4 = 0,8$  г;  $\text{H}_2\text{O} = 0,9$  г;  $\text{CO} = 1,4$  г;  $\text{H}_2 = 0,1$  г и если к моменту равновесия прореагировало 50% метана.

Ответ:  $K = 9,37 \cdot 10^{-1}$ .

7. При некоторой температуре состав равновесной смеси в объеме 10 л был следующий:  $\text{CO} = 11,2$  г;  $\text{Cl}_2 = 14,2$  г;  $\text{COCl}_2 = 19,8$  г. Вычислить константу равновесия  $K$ , реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$  при данных условиях.

Ответ:  $K = 25$ .

8. Вычислить константу равновесия реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ , если при некоторой температуре и давлении в сосуд, вместимостью 10 л введено 1,4 г азота и 1 г водорода. К моменту равновесия образовалось 0,85 г аммиака.

Ответ:  $K = 6,9$ .

9. Константа равновесия  $K$  реакции  $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  при некоторой температуре равна 0,3. Вычислить концентрации компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальная концентрация  $\text{NO}_2$  равна 9,2 г/л.

Ответ:  $[\text{NO}_2] = 0,18$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0,01$  моль/л.

10. Определить исходные концентрации азота и водорода в моль/л и в г/л, если при наступлении равновесия системы  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  концентрации веществ были (в моль/л):  $\text{N}_2 = 0,5$ ;  $\text{H}_2 = 0,3$ ;  $\text{NH}_3 = 2$ .

Ответ:  $\text{N}_2 = 1,5$  моль/л; 42 г/л;  $\text{H}_2 = 3,3$  моль/л; 6,6 г/л.

11. При некоторой температуре в закрытом сосуде были смешаны 21,2 моль водорода и 5,23 моль иода. Определить состав равновесной смеси (в моль/л), если константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  при данных условиях равна 50.

Ответ:  $\text{H}_2 = 16$  моль/л;  $\text{I}_2 = 0,13$  моль/л;  $\text{HI} = 10,2$  моль/л.

12. Константа равновесия реакции равна 4.



Вычислить концентрации всех компонентов системы при наступлении равновесия, если первоначальные концентрации были: уксусной кислоты 2 моль/л и спирта 1 моль/л.

Ответ:  $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,155$  моль/л;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 0,155$  моль/л;  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} = 0,845$  моль/л.

13. Определить объемный процентный состав равновесной смеси газов в реакции  $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ , если при некоторой температуре константа равновесия реакции равна 0,289.

Ответ:  $\text{CO}_2 = 22,6\%$ ,  $\text{O}_2 = 77,4\%$ .

14. При некоторой температуре в системе  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  установилось равновесие; количества реагирующих веществ (в моль) оказались следующие:  $\text{CO} = 0,8$ ;  $\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = 7,2$ ;  $\text{CO}_2 = \text{H}_2 = 2,4$ . Определить массу каждого

компонента в системе, если при той же температуре в данный сосуд ввели дополнительно 2 моль CO.

Ответ: 148,3 г CO<sub>2</sub>; 6,7 г H<sub>2</sub>; 112,1 г H<sub>2</sub>O; 51,2 г CO.

15. Определить константу равновесия реакции CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ CO + H<sub>2</sub>O (пар), если при температуре около 500°C равновесная смесь содержит: CO<sub>2</sub> - 4%; H<sub>2</sub> - 64%; H<sub>2</sub>O - 16%; CO - 16%. Вычислить первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода в %.

Ответ: K = 1; CO<sub>2</sub> - 20%; H<sub>2</sub> - 80 %.

16. При наступлении равновесия в реакции CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O (пар) концентрации веществ были (в моль/л): CO<sub>2</sub> - 0,004; H<sub>2</sub> - 0,001; CO - 0,02 и H<sub>2</sub>O - 0,02. Вычислить константу равновесия и первоначальные концентрации диоксида углерода и водорода. Концентрации оксида углерода и воды в начальный момент равны 0.

Ответ: K = 1 · 10<sup>-2</sup>; CO<sub>2</sub> — 0,024 моль/л; H<sub>2</sub> — 0,021 моль/л.

17. При наступлении равновесия реакции. 4HCl + O<sub>2</sub> ↔ 2Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O при некоторой температуре и давлении в объеме 0,5 л содержалось (в г); HCl - 3,65; O<sub>2</sub> - 3,2; Cl<sub>2</sub> - 7,1; H<sub>2</sub>O - 1,8. Вычислить константу равновесия данной реакции и первоначальную концентрацию исходных веществ в моль/л и в г/л. Первоначальные концентрации хлора и водорода равны 0.

Ответ: K = 5; HCl — 0,6 моль/г; 21,9 г/л; O<sub>2</sub> — 0,3 моль/л; 9,6 г/л.

### Задания к лабораторной работе №3

1. 1 л раствора содержит 90 г глюкозы C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Вычислите осмотическое давление при 27°C.

2. Определите осмотическое давление раствора, в 1 л которого содержится 3,01 · 10<sup>23</sup> молекул, при 0°C.

3. Водные растворы фенола C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH и глюкозы C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> содержат в 1 л равные массы растворенных веществ. В каком из растворов осмотическое давление больше при одинаковой температуре? Во сколько раз?

4. Определите осмотическое давление раствора, в 1 л которого содержится 18,4 г глицерина при 0°C.

5. Вычислите осмотическое давление раствора, в 5 л которого содержится 171 г сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> при 25°C.

6. 2,45 г карбамида содержатся в 7 л раствора. Осмотическое давление раствора при 0°C равно 1,317 · 10<sup>5</sup> Па. Вычислите молярную массу карбамида.

7. 400 мл раствора содержат 2 г растворенного вещества при 27°C. Осмотическое давление раствора 1,216 · 10<sup>5</sup> Па. Определите молярную массу растворенного вещества.

8. Раствор сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> при 0°C оказывает осмотическое давление 7,1 · 10<sup>5</sup> Па. Сколько граммов сахара содержится в 250 мл такого раствора?

9. Сколько граммов глюкозы C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 34,2 г сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>?

10. Определите молярную массу растворенного вещества, если раствор, содержащий в 0,5 л 6 г вещества при 17°C обладает осмотическим давлением 4,82 · 10<sup>5</sup> Па.

11. 200 мл раствора содержат 1 г растворенного вещества и при 20 °С имеют осмотическое давление  $0,43 \cdot 10^5$  Па. Определите молярную массу растворенного вещества.

12. 1 л раствора содержит 3,1 г вещества. Осмотическое давление раствора при 20°С равно  $0,81 \cdot 10^5$  Па. Определите молярную массу вещества.

13. Сколько граммов этилового спирта  $C_2H_5OH$  надо растворить в 500 мл воды, чтобы осмотическое давление этого раствора при 20°С составляло  $4,052 \cdot 10^5$  Па?

14. Сколько граммов этилового спирта  $C_2H_5OH$  должен содержать 1 л раствора, чтобы, его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 4,5 г формальдегида  $CH_2O$ .

15. Осмотическое давление раствора, объем которого 5 л, при 27°С равно  $1,2 \cdot 10^5$  Па. Какова молярная концентрация этого раствора?

#### Задания к лабораторной работе №4

1. Что произойдет с ионным равновесием воды и степенью ее диссоциации при добавлении сильной кислоты или сильного основания? Как это отразится на концентрациях  $H^+$  и  $OH^-$ -ионов? Может ли в водном растворе концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$  стать равной нулю? Почему?

2. Рассчитать рН следующих растворов, считая, что  $HCl$  и  $NaOH$  диссоциируют полностью: а) 0,1н.  $HCl$ ; б) 0,05н.  $HCl$ ; в) 0,01н.  $NaOH$ ; г) 0,2н.  $NaOH$ ; д) 0,1н.  $HCN$  (степень диссоциации принять равной 0,01%); е) 0,1н. раствор аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$  (степень диссоциации принять равной 1%).

Ответ: а) 1; б) 1,3; в) 12; г) 13,3; д) 5; е) 11.

3. Рассчитать рН следующих растворов, пользуясь константами диссоциации соответствующих кислот и оснований: а) 0,1н.  $CH_3COOH$ ; б) 0,05н.  $HCN$ ; в) 0,001  $HClO$ ; г) 0,2н.  $NH_3 \cdot H_2O$ ; д) 0,01н.  $NH_3 \cdot H_2O$ .

Ответ: а) 3,87; б) 5,83; в) 5,25; г) 11; д) 10,62.

4. рН одного раствора равен 2, а другого 6. В 1 л какого раствора концентрация ионов  $H^+$  больше и во сколько раз?

5. Рассчитать концентрацию ионов  $H^+$  и рН в растворах, если концентрация  $OH^-$ -ионов (в моль/л) равна: а)  $10^{-8}$ ; б)  $10^{-1}$ ; в)  $10^{-2}$ ; г)  $4 \cdot 10^{-3}$ .

6. Указать реакцию среды (кислая, нейтральная или щелочная) и найти концентрацию  $H^+$  - и  $OH^-$  -ионов в растворах (в моль/л), для которых рН равен: а) 3; б) 9; в) 7; г) 1,6; д) 10,5.

7. Вычислить молярную концентрацию одноосновной кислоты  $HA$  в растворе, если: а) рН = 4;  $\alpha = 0,01$ ; б) рН = 3;  $\alpha = 1\%$ ; в) рН = 5,8;  $\alpha = 0,001$ .

Ответ: а) 0,01 М; б) 0,1 М; в) 0,06 М.

8. Вычислить степень и константу диссоциации одноосновного основания  $MeOH$  в растворе, если: а) рН = 8;  $c = 0,001$  моль/л; б) рН = 10;  $c = 0,01$  моль/л; в) рН = 11,6;  $c = 0,2$  моль/л.

Ответ: а)  $\alpha = 0,1\%$ ;  $K = 10^{-9}$ ; б)  $\alpha = 1\%$ ;  $K = 10^{-6}$ ; в)  $\alpha = 2\%$ ;  $K = 8 \cdot 10^{-5}$ .

9. Определить рН в растворах двухосновных кислот  $H_2A$ , если: а)  $c = 1$  моль/л;  $\alpha = 3\%$ ; б)  $c = 0,1$  моль/л;  $\alpha = 5\%$ ; в)  $c = 0,05$  моль/л;  $\alpha = 1\%$ .

Ответ: а) 1,22; б) 2; в) 3.

10. Вычислить рН 0,05 М раствора основания  $Me(OH)_2$ , если  $\alpha = 10\%$ .



Ответ:  $pH = 12$ .

11. Вычислить  $pH$  буферных смесей, приготовленных сливанием равных объемов растворов: а)  $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$  и  $0,1 \text{ M NaCH}_3\text{COO}$ ; б)  $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$  и  $0,01 \text{ M NaCH}_3\text{COO}$ ; в)  $0,001 \text{ M CH}_3\text{COOH}$  и  $0,1 \text{ M NaCH}_3\text{COO}$ .

Ответ: а) 4,76; б) 3,76; в) 6,76.

12. Вычислить  $pH$  буферных смесей, полученных сливанием равных объемов растворов: а)  $0,1 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ; б)  $0,2 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $0,02 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ; в)  $0,2 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $0,2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ .

Ответ: а) 9,25; б) 10,25; в) 9,25.

13. На сколько единиц увеличится или уменьшится  $pH$  формиатной буферной смеси ( $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ ): а) при увеличении концентрации соли в 100 раз; б) при уменьшении концентрации соли в 10 раз?

Ответ: а) увеличится на 2 единицы; б) уменьшится на единицу.

14. На сколько единиц увеличится или уменьшится  $pH$  аммонийной буферной смеси ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ): а) при увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 10 раз; б) при уменьшении концентрации  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 10 раз?

Ответ: в обоих случаях  $pH$  уменьшится на единицу.

15. Какую реакцию должны показывать водные растворы нитрата аммония, нитрата калия, цианида калия, цианида аммония, ацетата аммония?

Указать причину наблюдаемого явления и написать соответствующие уравнения реакций.

16. Какие из указанных ниже солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) будет иметь место в каждом отдельном случае:

а)  $\text{NaClO}$ ; б)  $\text{NaCl}$ ; в)  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; г)  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ; д)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ?

Ответить на вопрос, не составляя уравнения реакций.

17. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи; в) хлорида аммония?

18. Объяснить разницу в степени гидролиза солей, пользуясь справочником Ю.Ю. Лурье

а)  $\text{NaCN}$ ; б)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ; в)  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ .

19. Написать, ионные уравнения первой степени гидролиза карбоната калия, фосфата натрия и сульфата аммония. В каком случае степень гидролиза наибольшая, в каком — наименьшая?

Ответ мотивировать.

20. Написать ионные и молекулярные уравнения всех ступеней гидролиза солей: а) сульфида натрия; б) ацетата алюминия; в) сульфата железа (II). Как можно усилить гидролиз каждой из этих солей и как ослабить его? Почему степень гидролиза уменьшается на каждой последующей ступени?

21. Вычислить константу гидролиза, степень гидролиза  $h$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, гидролизующихся по аниону слабой одноосновной кислоты; а)  $0,1 \text{ M NaCH}_3\text{COO}$ ; б)  $0,1 \text{ M KCN}$ ; в)  $0,01 \text{ M KCN}$ .

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,6 \cdot 10^{-5}$  или  $0,0076\%$ ;  $pH = 8,88$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,013$  или  $1,3\%$ ;  $pH = 11,1$ ; в)  $K_{\text{гидр}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 0,04$  или  $4\%$ ;  $pH = 10,6$ .

22. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$ , степень гидролиза  $A$  и  $pH$  при комнатной температуре в растворах солей, подвергающихся гидролизу по катиону одноосновного основания: а)

в 0,1 М растворе хлорида аммония; б) в 0,01 М растворе хлорида аммония; в) в 0,1 М растворе нитрата аммония.

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $pH = 5,12$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,0238%;  $pH = 5,62$ ; в)  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$  или 0,0074%;  $pH = 5,12$ .

23. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$  степень гидролиза А и pH при комнатной температуре в растворах солей, образованных одноосновной слабой кислотой и одноосновным слабым основанием: а) в 0,1 М. растворе  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ; б) в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{CN}$ .

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 5,7 \cdot 10^{-3}$  или 0,57%;  $pH = 7$ ; б)  $K_{\text{гидр}} = 0,912$ ;  $h = 0,488$  или 48,8%;  $pH = 9,22$ ;

24. Вычислить  $K_{\text{гидр}}$  степень гидролиза А и pH при комнатной температуре в растворах солей слабых многоосновных кислот или слабых многоосновных оснований, считая, что гидролиз идет практически лишь по первой ступени: а) в 0,1 М растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; б) в 1 М растворе  $\text{AlCl}_3$ ; в) в 0,01 М растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ответ: а)  $K_{\text{гидр}} = 2 \cdot 10^{-12}$ ;  $h = 4,6 \cdot 10^{-6}$  или 0,0005%;  $pH = 6,45$ ;

б)  $K_{\text{гидр}} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-2}$  или 2,8%;  $pH = 1,57$ ; в)  $K_{\text{гидр}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $h = 1,8 \cdot 10^{-1}$  или 13%;  $pH = 11,2$ .

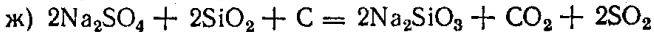
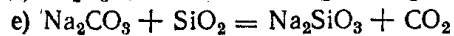
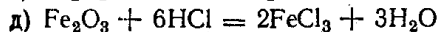
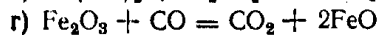
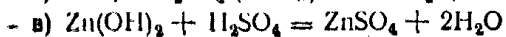
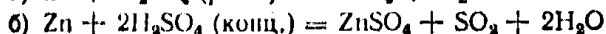
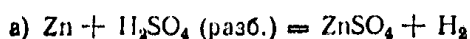
25. По значению pH вычислить молярную концентрацию, константу и степень гидролиза соли в следующих растворах: а)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $pH = 5,62$ ; б)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $pH = 6,12$ ; в)  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $pH = 8,36$ ; г)  $\text{KCN}$ ,  $pH = 11,57$ .

Ответ: а)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,38 \cdot 10^{-4}$  или 0,024%; б)  $c = 0,001$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 7,5 \cdot 10^{-4}$  или 0,075%; в)  $c = 0,01$  моль/л;  $K_{\text{гидр}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ ;  $h = 2,8 \cdot 10^{-4}$  или 0,028%;

г)  $c = 1$  моль/л;  $K = 1,4 \cdot 10^{-5}$ ;  $h = 3,75 \cdot 10^{-3}$  или 0,375%.

### Задания к лабораторной работе №5

1. Какие из указанных ниже реакций относятся к окислительно-восстановительным:



Ответ мотивировать и указать в окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель.

2. Окисление или восстановление происходит при переходах:

а)  $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; б)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ; в)  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ ; г)  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ ; д)  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}^-$ ; е)  $2\text{IO}^- \rightarrow \text{I}_2$ .

3. Увеличивается или уменьшается в окислительно-восстановительном процессе степень окисления окислителя? Восстановителя? Привести пример.

4. Какие из указанных ниже веществ могут проявлять; только окислительные свойства; только восстановительные свойства; как окислительные, так и восстановительные свойства?

а)  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KI}$ ; б)  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; в)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  
 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PH}_3$

5. Привести примеры соединений азота, хлора и марганца, которые могут проявлять: только окислительные свойства; только восстановительные свойства. Написать их формулы.

6. Подобрать коэффициенты в уравнениях реакций диспропорционирования:

- а)  $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$
- в)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO} + \text{KCl}$
- г)  $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl}$
- д)  $\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
- е)  $\text{Se} + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SeO}_3 + \text{K}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{O}$
- ж)  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

7. Указать окислитель и восстановитель и подобрать коэффициенты в уравнениях реакций внутримолекулярного окисления - восстановления:

- а)  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$
- в)  $\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au} + \text{O}_2$
- г)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- д)  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

8. Подобрать коэффициенты в уравнениях, в которых окислитель или восстановитель одновременно является реакционной среде:

- а)  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- б)  $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- в)  $\text{CuS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{SO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- г)  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- д)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} (\text{конц.}) \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

9. Указать, окислителем или восстановителем являются пероксиды в приведенных ниже схемах реакций? Закончить уравнения и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \dots$
- в)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
- г)  $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \dots$
- д)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

10. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты в реакциях восстановления веществ органическими восстановителями:

- а)  $\text{CuO} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \dots$
- б)  $\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \dots$
- в)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
- г)  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_3\text{COOH} + \dots$

11. Вычислить эквиваленты окислителя и восстановителя в реакциях, протекающих по схемам:

- а)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$   
 б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 в)  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{KCl}$   
 з)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

12. Подобрать коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях:

- а)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$   
 б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$   
 в)  $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 д)  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KI} + \text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 е)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KBr} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 ж)  $\text{KClO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{KCl}$   
 з)  $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 и)  $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
 к)  $\text{Bi} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 л)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 м)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{COOH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   
 н)  $\text{V}_2\text{S}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} + \text{S} + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

13. Сколько граммов кристаллического  $\text{KMnO}_4$  следует взять для приготовления 1 л 0,02н. раствора перманганата калия, предназначенного для окислительно-восстановительного титрования в кислой среде? Ион  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается при этом до  $\text{Mn}^{2+}$ -иона.

Ответ: 0,63 г.

14. На титрование 20 мл раствора, содержащего сульфат железа (II), пошло 16 мл 0,5 н. раствора перманганата калия. Вычислить нормальность и титр раствора сульфата железа.

Ответ: N = 0,4н.; T = 0,0608 г/мл.

15. Закончить уравнения и подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительных реакций:

- а)  $Zn + H_2SO_4$  (разб.) =
- б)  $Zn + H_2SO_4$  (конц.) =
- в)  $Al + HNO_3$  (разб.) =
- г)  $KMnO_4 + Zn + H_2SO_4 =$
- д)  $KMnO_4 + Zn + KOH = K_2MnO_4 + K_2[Zn(OH)_4] + \dots$
- е)  $Cl_2 + I_2 + H_2O =$
- ж)  $HgO + H_2O_2 = Hg + \dots$
- з)  $Bi_2S_3 + HNO_3 = Bi_2(SO_4)_3 + \dots$
- и)  $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + H_2SO_4 =$
- к)  $FeCl_3 + KClO_3 + HCl = FeCl_2 + \dots$
- л)  $H_3AsO_3 + H_2O_2 = H_3AsO_4 + \dots$
- м)  $KClO_4 + Ti_2(SO_4)_3 + H_2O = KCl + TiOSO_4 + \dots$
- н)  $Ca(ClO)_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + \dots$
- о)  $KNO_3 + Zn + KOH = NH_3 + K_2[Zn(OH)_4] + \dots$
- п)  $BiCl_3 + SnCl_2 + NaOH = Bi + Na_2[Sn(OH)_6] + \dots$
- р)  $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + KOH = K_2CrO_4 + \dots$
- с)  $NiS + HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + S + \dots$
- т)  $ReO_2 + O_2 + NaOH = Na_3ReO_5 + \dots$
- у)  $Co_2O_3 + HCl$  (конц.) =  $Cl_2 + \dots$

16. 0,70 г железной проволоки растворили в серной кислоте без доступа воздуха (во избежание окисления железа (II) до железа (III)) в колбе вместимостью 100 мл. На титрование 15 мл полученного раствора потребовалось 14,91 мл 0,1н. раствора перманганата калия. Сколько железа содержится в проволоке (в %)?

Ответ: 99,15%.

### Задания к лабораторной работе №6

1. Написать молекулярные и ионные уравнения возможных реакций вытеснения металлов из их солей другим металлом и указать стрелками переход электронов:

- а)  $Zn(NO_3)_2 + Pb$
- б)  $AlCl_3 + Mg$
- в)  $AgNO_3 + Cu$
- г)  $FeSO_4 + Zn$
- д)  $Pb(NO_3)_2 + Ag$
- е)  $H_2SO_4$  (разб.) +  $Ni$
- ж)  $HCl$  (разб.) +  $Cu$
- з)  $Na_2SO_4 + Al$

2. Химически чистый цинк почти не реагирует хлороводородной кислотой. При добавлении к указанным веществам соли никеля происходит энергичное выделение водорода. Объяснить эти явления.

3. Составить схемы гальванических элементов для определения стандартных электродных потенциалов электродов  $Ni^{2+}/Ni$  и  $Cu^{2+}/Cu$  в паре с нормальным водородным электродом. Указать переход электронов во внешней цепи.

4. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом - анодом. Написать уравнения процессов, протекающих на никелевых электродах во время работы элементов в первом и во втором случаях.

5. Дать схему гальванического элемента, составленного из кобальтовой и железной пластинок, опущенных в 1 М растворы их сульфитов. Указать направление движения электронов в сети и ионов в растворе. Написать уравнения катодного и анодного процессов во время работы элемента и вычислить э. д. с. элемента.

Ответ: 1,94 В.

6. Вычислить э.д.с. медно-цинкового гальванического элемента, работающего при концентрациях электролитов: 1,5 М  $CuSO_4$  и 0,01 М  $ZnSO_4$ .

Ответ: 1,163 В.

7. Вычислить э.д.с. концентрационного гальванического элемента, составленного из двух медных электродов, один из которых опущен в 0,001 М раствор  $\text{CuSO}_4$ , другой — в 1 М раствор  $\text{CuSO}_4$ .

Ответ: 0,087 В.

8. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент, чтобы его э.д.с. была максимальной: 1)  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$  и  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$ ; 2)  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 4)  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  и  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ; 5)  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  и  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ?

9. Из каких полуэлементов следует составить гальванический элемент с целью получения максимальной э.д.с.:

1)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  и  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ ; 2)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ; 3)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ ; 4)  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  и  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ; 5)  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  и  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ ?

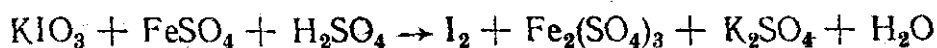
10. В каком случае коррозия железа при повреждении покрытия будет происходить быстрее:

а) в случае луженого железа или оцинкованного?

б) хромированного или никелированного?

Ответ мотивировать.

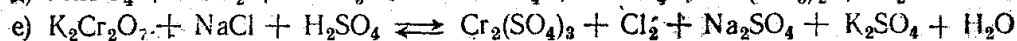
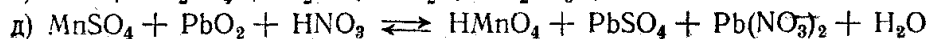
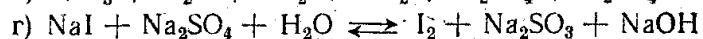
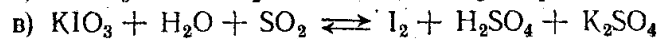
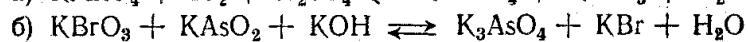
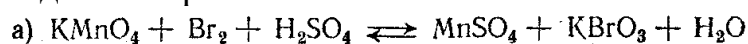
11. Составить уравнения полуреакций в окислительно-восстановительной системе:



Указать, в каком направлении будет протекать процесс, и вычислить э.д.с. окислительно-восстановительного гальванического элемента, работающего на основе данной реакции.

Ответ: 0,42 В.

12. В прямом или в обратном направлении будут протекать при стандартных условиях приведенные ниже окислительно-восстановительные реакции или система будет находиться в равновесии?



13. Какой из окислителей —  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{I}_2$  (первые два в кислой среде) — будет окислять  $\text{Cl}^-$ -ионы?

14. Какой из ионов галогенов ( $\text{Г}^-$ ) —  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  — может быть окислен ионом  $\text{Fe}^{3+}$  по схеме:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Г}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Г}^0$ ?

15. Найти среди нижеприведенных окислительно-восстановительных пар восстановитель, способный восстановить железо (III) до железа (II):

а)  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ ; б)  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ ; в)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ; г)  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ; д)  $\text{I}_2/2\text{I}^-$ .

16. Написать уравнения реакций катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водных растворов указанных ниже веществ с графитовыми электродами:

а) хлорида никеля; б) нитрата кальция; в) гидроксида натрия; г) сульфата железа (II); д) серной кислоты; е) нитрата серебра.

17. Какие продукты будут выделяться на катоде и аноде в первую очередь при электролизе водных растворов при угольных электродах, если в электролизере находится смесь следующих солей:

а)  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{KCl}$ ; б)  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{NaCl}$ ; в)  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; г)  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{KI}$ ?

18. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе раствора: а) сульфата никеля с никелевыми электродами; б) нитрата серебра с серебряными электродами; в) хлорида меди с медными электродами.

19. Ток проходит последовательно через растворы сульфата меди и хлорида олова (II). За некоторый промежуток времени в первом растворе выделилось 3,176 г. меди. Определить массу выделившегося олова и теоретический объем образовавшегося хлора при нормальных условиях.

Ответ: 5,93 г олова; 1,12 л хлора.

20. Ток силой в 1,5 А проходит последовательно через растворы сульфата железа (II) и хлорида железа (III) в течение 1 ч. Определить массу железа, выделившегося в каждой ванне.

Ответ: 1,56 г и 1,04 г.

21. При прохождении тока силой 5 А через раствор электролита за 2 ч 2 мин 2 с выделилось 12,4 г металла. Определить его эквивалентную массу и электрохимический эквивалент.

Ответ: 32,7 г; 0,00034 г.

22. В течение какого времени следует пропускать через раствор электролита электрический ток силой 5 А, чтобы выделить химический эквивалент любого металла? Электрохимический эквивалент любого металла?

Ответ: 5 ч 22 мин; 0,2 с.

23. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за 1 ч выделяет 0,60 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу этого металла.

Ответ: 0,00031 г; 29,43 г.

24. Проходя через раствор электролита, ток силой 2 А за 44 мин выделяет 2,3 г металла. Определить эквивалентную массу и электрохимический эквивалент этого металла.

Ответ: 56,6 г; 0,0006 г.

25. Вычислить электрохимический эквивалент железа в следующих соединениях:

а)  $\text{FeSO}_4$ ; б)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Ответ: а) 0,0003 г; б) 0,0002 г.

### Задания к лабораторной работе №7

1. Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и привести их названия:

а)  $\text{K} [\text{AuBr}_4]$

б)  $\text{K}_2 [\text{Cd}(\text{CN})_4]$

в)  $\text{Ca} [\text{ZrF}_6]$

г)  $\text{Na}_3 [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

д)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

е)  $\text{K} [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$

ж)  $\text{H} [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$

з)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$

и)  $\text{Na}_2 [\text{FeNO}(\text{CN})_5]$

к)  $\text{K} [\text{Cr}(\text{SO}_4)_2]$

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

- |  |  |
|--|--|
| а) $[\text{Bi}^{+III}\text{I}_4]$                  | в) $[\text{Cr}^{+III}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ |
| б) $[\text{Cr}^{+III}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$    | г) $[\text{Co}^{+III}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$    |
| д) $[\text{Pd}^{+II}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ | а) $[\text{Zr}^{+IV}(\text{OH})_6]$                      |
| е) $[\text{Fe}^{+III}\text{F}_6]$                  | в) $[\text{Ag}^{+I}(\text{CN})_2]$                       |
| ж) $[\text{Hg}^{+II}(\text{SCN})_4]$               | к) $[\text{Fe}^{+III}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]$   |

3. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений, обосновать выбор комплексообразователя и привести их названия:

- |  |  |
|--|--|
| а) $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$                                  | з) $3\text{NaCl} \cdot \text{IrCl}_3$  |
| б) $\text{SiF}_4 \cdot \text{BaF}_2$                                 | и) $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$                                    |
| в) $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$            | к) $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$                                   |
| г) $2\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$            | л) $\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4 \cdot \text{NH}_3$                            |
| д) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$       | м) $\text{KCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$           |
| е) $2\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{Au}(\text{NO}_3)_3$ | н) $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Cr}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| ж) $2\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{CuBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$    |  |

4. Написать координационные формулы следующих комплексных соединений и привести их названия:

- |                                       |                                       |                                       |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| а) $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ | в) $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ | д) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ |
| б) $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ | г) $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ |                                       |

5. Имея в виду, что координационное число кобальта (III) равно шести, написать координационные формулы следующих комплексных соединений:

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$                    | в) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$  |
| б) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ | г) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$ |

6. Написать уравнения диссоциации в растворе комплексных ионов следующих соединений и выражение констант нестойкости комплексных ионов:

- |   |   |
|---|---|
| а) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$                                 | д) $\text{K}[\text{VF}_6]$              |
| б) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$        | е) $\text{Ba}[\text{BF}_5]$             |
| в) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ | ж) $\text{Na}_2[\text{MoF}_6]$          |
| г) $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$                                  | з) $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_6]$ |

7. Из каких молекул, способных к самостоятельному существованию, состоят следующие комплексные соединения:

- |  |  |
|--|--|
| а) $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$                                 | е) $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$                   |
| б) $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$                       | ж) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$     |
| в) $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$                       | з) $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$                                    |
| г) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{OCl}_2]\text{Cl}$ | и) $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$                         |
| д) $\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$    | к) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3$ |

8. Известно, что из раствора комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  только 2/3 хлора. Написать координационные формулы этих солей и уравнения их диссоциации.

9. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими соединениями:

- |  |   |
|--|---|
| а) $\text{CdSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 =$                          | в) $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{KCN} + \text{FeCl}_3 =$ |
| б) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3 =$ |   |

10. Какое основание является более сильным:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ?

Ответ мотивировать.



11. Какая кислота сильнее: HCN или  $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ? Почему?

12. Степень гидролиза какой, соли больше?

а) KCN или  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ; б)  $\text{ZnCl}_2$  или  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Ответ мотивировать.

13. Раствор сульфата меди образует осадки с растворами едкого натра и сульфида аммония. Раствор сульфата тетраамминмеди образует осадок только с сульфидом аммония. Объяснить эти явления, пользуясь таблицами ПР и  $K_{\text{нест}}$ .

14. Какой комплексный ион прочнее:

а)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

Ответ мотивировать. Соответствуют ли величины констант нестойкости сделанным выводам?

15. Какой комплексообразователь должен давать более прочные комплексы:

а)  $\text{Pt}^{1+}$  или  $\text{Pt}^{2+}$       в)  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$

б)  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$       г)  $\text{Zn}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$

Ответ мотивировать.

16. Написать графические формулы цис- и транс-изомеров тетрахлордиамминплатины (IV).

17. Существуют два комплексных соединения кобальта одинакового состава:  $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Раствор одной соли дает осадок с раствором хлорида бария, но не взаимодействует с раствором нитрата серебра. Раствор другой соли дает осадок с нитратом серебра, но не взаимодействует с хлоридом бария. Написать координационные формулы обоих соединений.

18. Какие комплексные соединения называются хелатами? Привести два примера.

19. Определить возможный тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя в комплексах, учитывая их магнитные свойства: а)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  — парамагнитен; б)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  — диамагнитен.

20. Какой тип гибридизации электронных орбиталей комплексообразователя и соответственно пространственная конфигурация ионов должна быть у комплексных частиц  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ?

### 3 Контроль знаний

#### 3.1 Вопросы к экзамену по дисциплине «Неорганическая химия»

1. Атомно-молекулярное учение. Понятие молекула, атом, вещество и химический элемент. Сложные и простые вещества.
2. Закон постоянства состава вещества. Химические элементы закон эквивалентов.
3. Закон Авогадро. Понятие моль, молярная масса. Число Авогадро.
4. Атомная масса элемента. Методы определения и уточнения атомных масс. Соотношения между атомной массой, эквивалентом, и валентностью.
5. Молекулярная масса вещества. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии.
6. Строение атома водорода. Объяснение линейчатой структуры спектра водорода.
7. Энергетические уровни и подуровни в электронной структуре атома, орбитали, их определение набором квантовых чисел.
8. Принцип Паули, расчёт на его основе электронной ёмкости энергетических уровней по подуровням.
9. Правило Хунда, распределение электронов по орбиталям и валентные электроны. Валентность атомов в стационарном и возбуждённом состоянии.
10. Периодический закон, его классическая формулировка, её недостатки, дальнейшее его развитие. Современная формулировка закона.
11. Причины периодичности изменения свойств элементов в порядке возрастания заряда ядра атома. Электронная аналогия и сходство в свойствах элементов.
12. Последовательность заполнения электронных структур атомов и структура П.С. Периодичность изменения валентности в малых и больших периодах.
13. Атомный и ионный радиусы, периодичность их изменения. Ионизационные потенциалы и сродство к электрону. Периодичность их изменения и обусловленное этим изменение свойств элементов по периодам и группам.
14. Химическая связь, механизм её возникновения. Важнейшие характеристики: кратность связи, длина и энергия связи.
15. Метод валентных связей, метод молекулярных орбиталей. Основные положения методов, примеры.
16. Гибридизация связи. Межмолекулярные взаимодействия.
17. Типы простейших молекул, их пространственная структура.
18. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.
19. Металлическая связь, особенности структуры кристаллов металлов и обусловленность его характерного комплекса общих металлических свойств.
20. Учение о скорости химической реакции, закон действующих масс.
21. Зависимость скорости химической реакции от температуры, правило Вант Гоффа. Энергия активации. Фотохимические реакции.
22. Обратимые и необратимые реакции, химическое равновесие. Константа  $t$  равновесия.

23. Катализ, типы катализа, теория катализа.
24. Энергетика химических реакций. Понятие об энтальпии и энтропии, энергии Гиббса химических процессов. Возможность и условия протекания химических реакций.
25. Степень диссоциации электролитов. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда.
26. Теория Аррениуса. Слабые электролиты.
27. Сильные электролиты теория Дебая и Гюккеля. Коэффициент активности сильных электролитов.
28. Реакции обмена в растворах электролитов, их направленность ионные уравнения.
29. Соли как электролиты. Нормальные, кислые и основные соли. Привести примеры их образования.
30. Амфотерные электролиты. Характер диссоциации в водных растворах, химические свойства. Привести примеры.
31. Вода как электролит, ионное произведение воды. нейтральная, кислотная и щелочная среда, водородный показатель как характеристика среды.
32. Гидролиз солей. Типичные случаи гидролиза.
33. Окислительно-восстановительные реакции. Типы окислительно-восстановительных реакций.
34. Понятие о двойном электрическом слое. Скачок потенциала на границе металл-раствор. Определение ЭДС гальванического элемента.
35. Химизм работы гальванических элементов.
36. Комплексные соединения. Основные положения координационной теории. Химическая связь комплексных соединений.
37. Реакции комплексообразования в растворах. Константа нестойкости.
38. Щелочные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов солей.
39. Бериллий, магний, щелочноземельные металлы. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
40. Алюминий, подгруппа галлия. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей.
41. Амфотерность алюминия и соединений алюминия, гидролиз солей алюминия.
42. Металлы IV A группы. Подгруппа германия, нахождение германия, олова и свинца в природе, получение их. Свойства германия. Валентные состояния и типичные соединения германия, олова, свинца.
43. Строение электронных оболочек атомов элементов побочных подгрупп, общая характеристика их свойств. Высшие валентные состояния по группам периодической системы.
44. Общая характеристика групп меди и цинка. Соединения меди (I) и (II) и цинка (II). Оксиды, гидроксиды, соли. Комплексные соединения меди и цинка.
45. Железо, нахождение в природе, его валентные состояния и общая характеристика соединений. Комплексные соединения железа.

46. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

47. Подгруппа хрома, общая характеристика и типичные валентные состояния. Шестивалентные соединения хрома, их окислительные свойства.

48. Марганец, строение, свойства, типичные соединения. Перманганат калия как окислитель в кислой, нейтральной и щелочной среде.

49. Общая характеристика элементов главной подгруппы IV группы, углерод, аллотропия углерода. Оксид углерода её образования и свойства.

50. Угольная кислота и её соли. Равновесия в водных растворах диоксида углерода. Карбонаты и гидрокарбонаты. Временная жёсткость воды и способы её устранения.

51. Оксид углерода IV, угольная кислота и её соли, карбонаты в природе.

52. Оксид кремния IV. Кремниевые кислоты и их соли. Силикаты, алюмосиликаты, стекло, цемент. Кремний и германий как полупроводники.

53. Фосфор. Природные соединения, получения, аллотропия, водородные и кислотные соединения в стационарном и возбуждённом состоянии.

54. Оксид фосфора (V). Фосфорный ангидрид. Фосфорные кислоты. Нормальные и кислые соли фосфорной кислоты. Фосфорные удобрения.

55. Водородные соединения азота. Аммиак и соли аммония.

56. Кислородные соединения азота. Оксиды азота.

57. Азотистая кислота и нитриты. Их окислительные и восстановительные свойства.

58. Азотная кислота и ее соли. Азотные удобрения.

59. Кислород, его нахождение в природе, получение, свойства и применение.

60. Сера, нахождение в природе, свойства серы, аллотропия, применение. Водородные соединения серы, сульфиды металлов.

61. Оксид серы IV, сернистая кислота и её соли.

62. Оксид серы VI, серная кислота, особенности сульфатов.

63. Водород, его нахождение в природе, получение свойства и применение. Типичные соединения водорода.

64. Водородные соединения галогенов (хлор и подгруппа брома).

65. Кислородные соединения хлора.

66. Структура молекулы воды. Понятие о водородной связи, ассоциация молекул воды. Физические и химические свойства воды.

68. Пероксид водорода, строение молекулы, получение оксида водорода, свойства как окислителя, восстановителя.

69. Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Биологическая роль и химические основы применения серы, селена, и их соединений.

## 3.2 Образец тестовых заданий по дисциплине

Категория Основные стехиометрические законы (выбор)

::001:: Химическое вещество – это

- 1) химическое соединения, имеющее постоянный состав
- 2) любая совокупность атомов и молекул
- 3) любой вид материи, обладающий собственной массой
- 4) совокупность атомов и молекул, взятых в стехиометрическом соотношении

::002:: Укажите основные законы химии

- 1) периодический закон, закон кратных отношений
- 2) закон Авогадро, закон постоянства состава
- 3) закон Гесса, закон Дальтона
- 4) периодический закон, закон сохранения массы и энергии

::003:: Укажите важнейшие теории, составляющие основу химии

- 1) теория типов, электронная теория
- 2) атомно-молекулярная теория, квантовая теория строения атомов и молекул
- 3) обобщённая теория кислот и оснований, теория химической связи
- 4) окислительно-восстановительная теория, теория идеальных газов

::004:: Из перечисленных явлений выберите то, которое нельзя отнести к химическим

- 1) растворение соли в воде
- 2) свёртывание крови
- 3) разделение изотопов урана с помощью диффузии
- 4) взрыв динамита

::005:: Простейшая (эмпирическая) формула указывает

- 1) число атомов в молекуле
- 2) соотношение между числом атомов в веществе
- 3) порядок соединения атомов в молекуле
- 4) молекулярную массу вещества

::006:: относительная формула вещества, относительная молекулярная масса которого равна 142

- 1) 4
- 2) 12
- 3) 7
- 4) 1

::007:: Постоянная Авогадро ( $N_A$ ) – это число молекул, содержащихся в 1 моль любого вещества, это число равно

- 1)  $3 \cdot 10^{23}$  молекул
- 2)  $2,6 \cdot 10^{23}$  молекул

3)  $9 \cdot 10^{23}$  молекул

4)  $6 \cdot 10^{23}$  молекул

::008:: Объём 0,5 моль водорода ( $H_2$ ) при н.у. равен

1) 33,6 л

2) 22,4 л

3) 11,2 л

4) 5,6 л

::009:: Химический элемент – это

1) определённый вид атомов

2) мельчайшая химически неделимая частица

3) определённый вид молекулы

4) мельчайшая частица вещества, сохраняющая его свойства

::010:: Количество вещества – это

1) величина, показывающая массу 1 моль вещества

2) произведение массы вещества на его молярную массу

3) масса вещества

4) физическая величина, которая означает определённое число структурных единиц (молекул, атомов, ионов и др.) и имеет размерность «моль»

Категория Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений (выбор)

11. К оксидам не относится вещество, формула которого

1)  $H_2O$

2)  $CO_2$

3)  $Na_2O_2$

4)  $Na_2O$

12. Гидролизу меди(II)  $Cu(OH)_2$  соответствует оксид, формула которого

1)  $CO$

2)  $CO_2$

3)  $Cu_2O$

4)  $CuO$

13. Название вещества, формула которого  $H_3PO_4$

1) ортофосфорная кислота

2) оксид фосфора

3) фосфат натрия

4) фосфин

14. Какая из солей нерастворима в воде

- 1) нитрат меди(II)
- 2) карбонат калия
- 3) хлорид бария
- 4) ортофосфат кальция

15. Кислоты это сложные вещества

- 1) состоящие из двух химических элементов, 1 из которых – кислород со степенью окисления – 2
- 2) состоящие из атомов металлов и связанных с ними одного или нескольких гидроксид-ионов
- 3) состоящие из ионов металлов и кислотных остатков
- 4) молекулы которых состоят из атомов водорода и кислотных остатков

16. Вещество, формула которого  $\text{CaH}_2$ , называется

- 1) сульфатом кальция
- 2) оксидом кальция
- 3) гидридом кальция
- 4) хлоридом кальция

17. Определите ряд формул, состоящих только из основных оксидов

- 1)  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$
- 2)  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SeO}_3$
- 3)  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$
- 4)  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

18. Среди указанных солей в воде не растворяется

- 1) карбонат калия
- 2) карбонат кальция
- 3) ортофосфат натрия
- 4) хлорид кальция

19. Какая соль является основной составной частью мрамора и известняка, горных пород, используемых в строительстве, отделочных работах и др.

- 1) хлорид натрия
- 2) фосфат кальция
- 3) карбонат кальция
- 4) сульфат кальция

20. Общая схема  $\text{Э} \rightarrow \text{ЭO} \rightarrow \text{Э(OH)}_2$  соответствует цепочке превращений

- 1) кальций  $\rightarrow$  оксид кальция  $\rightarrow$  гидроксид кальция
- 2) натрий  $\rightarrow$  оксид натрия  $\rightarrow$  гидроксид натрия
- 3) алюминий  $\rightarrow$  оксид алюминия  $\rightarrow$  гидроксид алюминия
- 4) сера  $\rightarrow$  оксид серы(VI)  $\rightarrow$  гидроксид серы (VI)

### 3.3 Критерии оценок по дисциплине

#### **10 баллов - десять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **9 баллов - девять:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **8 баллов - восемь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;



- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **7 баллов - семь:**

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **6 баллов - шесть:**

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

#### **5 баллов - пять:**

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;

- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

**4 балла - четыре, ЗАЧТЕНО:**

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные задачи в рамках учебной программы;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

**3 балла - три, НЕЗАЧТЕНО:**

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**2 балла - два, НЕЗАЧТЕНО:**

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знание отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины, некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

**1 балл - один, НЕЗАЧТЕНО:**

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

## 4 Вспомогательный раздел

### 4.1 Учебная программа дисциплины «Неорганическая химия»

Учреждение образования  
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

**УТВЕРЖДАЮ**

Ректор  
ГГУ имени Ф. Скорины

\_\_\_\_\_ С.А. Хахомов  
(подпись)

\_\_\_\_\_  
(дата утверждения)

Регистрационный № УД-\_\_\_\_\_/уч.

Модуль «Химия»

### **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебная программа учреждения высшего образования  
по учебной дисциплине для направления специальности  
6-05-0511-01 «Биология»

2023 г.

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

### ***1.1. Актуальность изучения дисциплины***

Актуальность и необходимость изучения дисциплины «Неорганическая химия» модуля государственного компонента «Химия» обусловлена созданием фундамента для понимания сложных превращений органических и неорганических веществ в живых организмах. В данном курсе должны быть усвоены общие законы химической науки, создано представление об основных классах неорганических соединений и их химических свойствах.

Учебная программа разработана на основе требований к формированию компетенций, сформулированных в учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности «Биология», регистрационный номер Г 6 - 0511-01-23/уп от 17.02.2023 г

### ***1.2. Цели и задачи учебной дисциплины***

Целью преподавания дисциплины «Неорганическая химия» является освоение студентами тех знаний и представлений химии, на основе которых базируются научные представления о строении неорганических молекул и механизмах химических процессов.

Основными задачами дисциплины являются:

- ознакомление с внутренней логикой химической науки о строении вещества и природы химической связи, а также закономерностях протекания различных химических процессов;
- изучение основных классов неорганических соединений; формирование представлений о связи реакционной способности молекул с их строением;
- изучение закономерностей взаимодействия различных неорганических веществ с объектами окружающей среды, их физиологического и фармакологического действия, биологической роли, применения в практической деятельности человека; формирование представлений об экологических проблемах, связанных с использованием неорганических веществ;
- анализ взаимодействия различных веществ с окружающей средой их физическое и фармакологическое действие, биологическая роль;
- формирование умения и навыков проведения химического исследовательского эксперимента.

### ***1.3 Требования к уровню освоения содержания учебного материала***

В результате изучения дисциплины студент должен закрепить и развить базовые профессиональные компетенции, предусмотренные в учебном плане УО «ГГУ им. Ф. Скорины» специальности 6-05-0511-01 Биология, регистрационный номер Г 6 -0511-01-23/уп от 17.02.2023 г.

БПК-2 Применять основные понятия, законы и теории неорганической и органической химии, физической, коллоидной и аналитической химии для решения практических задач в области биологии

### ***1.4 Структура содержания учебной дисциплины***

Содержание дисциплины представлено в виде тем, которые характеризуются самостоятельными укрупненными дидактическими единицами содержания обучения.

Содержание тем опирается на приобретенные ранее студентами компетенции при изучении естественнонаучных дисциплин «Химия», «Математика», «Информатика», «Физика».

### **1.5 Методы (технологии) обучения**

Основными методами (технологиями) обучения, отвечающими целям изучения дисциплины являются:

- элементы проблемного обучения (проблемное изложение, вариативное изложение, частично-поисковый метод), реализуемые на лекционных занятиях;
- элементы учебно-исследовательской деятельности, реализация творческого подхода, используемые на лабораторных занятиях и при самостоятельной работе.

### **1.6 Организация самостоятельной работы студентов**

При изучении дисциплины используются следующие формы самостоятельной работы:

- контролируемая самостоятельная работа в виде решения индивидуальных вариантов в аудитории во время проведения лабораторных занятий под контролем преподавателя в соответствии с расписанием;
- управляемая самостоятельная работа, в том числе в виде выполнения индивидуальных расчетных заданий с консультацией преподавателем.

### **1.7 Диагностика компетенции студента**

Для оценки достижений студентов используется следующий диагностический инструментарий (в скобках какие компетенции проверяются):

- проведение текущих контрольных опросов по отдельным темам.

Форма обучения – дневная, курс 1, семестр – 1. Общее количество часов – 216 (6 зачетных единиц); аудиторное количество часов – 120, из них: лекции – 60 часов (в том числе управляемая самостоятельная работа – 8 часов), лабораторные занятия – 60 часов. Форма отчетности – экзамен 1 семестр.

Форма обучения – заочная, курс 1, семестры – 1, 2. Общее количество часов – 216 (6 зачетных единиц); аудиторное количество часов – 30, из них: лекции 18 часов, лабораторные занятия – 12 часов. Форма отчетности – экзамен 2 семестр.

## **СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА**

### **НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

#### **Раздел 1 Теоретические основы общей химии**

##### **Тема 1.1 Основные стехиометрические законы**

Понятие о стехиометрии. Закон сохранения массы в химических реакциях. Закон постоянства состава. Закон эквивалентов. Газовые химические законы. Закон объемных отношений. Закон Авогадро. Объединенный газовый закон. Закон

парциальных давлений. Современное содержание стехиометрических законов, их применимость к веществам с различной структурой.

### **Тема 1.2 Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений**

Принципы классификации неорганических веществ. Бинарные соединения. Кислоты, основания, соли. Основы современной номенклатуры неорганических веществ.

### **Тема 1.3 Развитие учения о строении атомов**

Основные положения современной теории строения атомов. Состав атомных ядер. Нуклиды и изотопы. Явления радиоактивности. Воздействие радиоактивного излучения на живую материю.

### **Тема 1.4 Строение электронных оболочек атомов**

Двойственная природа электрона. Принцип неопределенности. Волновая функция. Понятие об электронном облаке. Электронная плотность. Распределение электронной плотности около ядра атома водорода. Трактовка понятия "размер атома" в рамках волновой теории. Квантовые числа как характеристика состояния электрона в атоме. s-, p-, d-, - электроны. Понятия: энергетический уровень и подуровень, электронная оболочка (слой), атомная орбиталь. Принцип Паули и максимальная емкость электронных оболочек. Правило Хунда. Порядок заполнения электронами атомных орбит алей. Электронные конфигурации и электронно-структурные формулы атомов различных элементов.

### **Тема 1.5 Периодическая система элементов как форма отражения периодического закона**

Формулировка периодического закона Д.И. Менделеева. Особенности заполнения атомных орбиталей электронами и формирование периодов. S-, p-, d-, - элементы, их расположение в периодической системе. Структура периодической системы и ее современные графические формы. Главные и побочные подгруппы. Физический смысл номера периода и номера группы. Положение металлов и неметаллов в периодической системе. Понятие об особенностях положения водорода, лантаноидов и актиноидов. Физический смысл периодического закона. Значение учения о периодичности для развития естествознания.

### **Тема 1.6 Периодичность свойств химических элементов**

Основные факторы, определяющие характер изменения свойств химических элементов. Ковалентные, ионные и орбитальные радиусы атомов. Изменение радиусов по периодам и группам. Эффект лантаноидного сжатия. Ионизационный потенциал и сродство к электрону. Понятие об электроотрицательности электронов. Закономерности изменения потенциала ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в группах и периодах. Периодичность химических свойств элементов, простых веществ и химических соединений. Изменение свойств элементов по периодам и группам в зависимости от строения внешних и предвнешних электронных оболочек и радиусов атомов.

### **Тема 1.7 Ковалентная химическая связь**

Электрическая природа химической связи. Количественные характеристики химической связи: длина и энергия связи. Понятие об углах связи. Основные типы химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Квантовомеханическая трактовка механизма образования связи между двумя атомами водорода. Основные положения метода валентных связей (МВС).

Обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Валентность химических элементов. Постоянная и переменная валентность: факторы, определяющие их значение. Координационное число атома. Понятие о валентной насыщенности атома.

### **Тема 1.8 Геометрия структур с ковалентным типом связи**

Понятие о стереохимии. Факторы, определяющие пространственное строение молекул. Концепция гибридизации валентных орбиталей атома. Основные типы гибридизации:  $sp$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -,  $sp^3d^2$ -. Связывающие и несвязывающие электронные пары. Влияние отталкивания электронных пар на пространственную конфигурацию молекул. Электронные и графические формулы молекул.

### **Тема 1.9 Основы теории молекулярных орбиталей**

Принципы описания химической связи по методу МО. Молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей. Связывающие и разрыхляющие МО. Энергетические диаграммы гомоядерных и гетероядерных молекул на примерах соединений элементов I и II периодов, Устойчивость молекул. Порядок (кратность) связи.

### **Тема 1.10 Скорость химической реакции**

Определение понятия. Факторы, влияющие на скорость химической реакции и их характеристика. Концентрация реагентов. Давление. Температура. Присутствие катализатора, степень измельченности, радиация. Закон действующих масс (ЗДМ) как основной закон химической кинетики. Константа скорости, ее физический смысл. Влияние на константу скорости реакции природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора. Понятие о порядке и молекулярности химической реакции.

### **Тема 1.11 Химическое равновесие**

Обратимые и необратимые химические реакции. Состояние химического равновесия. Факторы, определяющие величину константы равновесия: природа реагентов и температура. Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние изменения концентрации, давления и температуры на положение химического равновесия. Значение химических равновесий в природе.

### **Тема 1.12 Факторы, определяющие направление протекания химических реакций**

Основы химической термодинамики. Понятия: фаза, система, среда макро- и микросостояния. Основные термодинамические характеристики. Внутренняя энергия системы и её изменение в ходе химических превращений. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования вещества. Изменение энтальпии в системах в ходе химических превращений. Тепловой эффект (энтальпия) химических реакций. Экзо- и эндотермические процессы. Термохимия. Закон Гесса. Термохимические расчеты. Понятие о энтропии. Изменение энтропии в системах в ходе фазовых превращений и химических процессов. Понятие о свободной энергии Гиббса. Соотношение между величиной изменения энергии Гиббса и величинами энтальпии и энтропии реакции (основное термодинамическое соотношение). Термодинамический анализ возможности и условий протекания химических реакций. Особенности протекания химических процессов в живых организмах.

### **Тема 1.13 Растворы**

Определение понятия «концентрация» растворов. Способы выражения состава раствора: массовая доля растворенного вещества, молярная и эквивалентная концентрации растворов, моляльность раствора. Эквиваленты кислот, оснований и солей в реакциях обмена. Связь между объемами растворов реагирующих веществ и их эквивалентными концентрациями. Пересчеты концентраций.

### **Тема 1.14 Сильные и слабые электролиты**

Степень диссоциации электролитов. Факторы, определяющие степень диссоциации: природа растворенного вещества и растворителя, концентрация раствора и температура. Механизм диссоциации соединений с различным типом химической связи. Состояние ионов в растворах, Качественное и количественное различия характера диссоциации сильных и слабых электролитов. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разбавления Оствальда. Представление о теории сильных электролитов. Истинная и кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов в растворе. Факторы, влияющие на ее величину. Ионные пары. Эффективная концентрация ионов в растворе. Понятие об активности и коэффициенте активности.

### **Тема 1.15 Диссоциация воды и гидролиз солей**

Константа диссоциации воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН). Понятие об индикаторах. Значение кислотности среды для протекания биологических процессов.

Механизм гидролиза. Типичные случаи гидролиза в зависимости от силы кислоты и основания, образующих соль. Влияние природы, заряда и радиуса ионов на их гидролизуемость. Ступенчатый гидролиз многозарядных ионов. Константа гидролиза. Степень гидролиза. Влияние концентрации раствора, температуры и рН среды на степень гидролиза солей. Условия подавления гидролиза. Совместный гидролиз по катиону и аниону. Процессы гидролиза в природе.

### **Тема 1.16 Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)**

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Принцип электронного баланса. Подбор коэффициентов в уравнениях. Метод полуреакций. Основные типы окислительно-восстановительных реакций. Реакции диспропорционирования и внутримолекулярного окисления-восстановления. Важнейшие окислители и восстановители. Роль окислительно-восстановительных процессов в природе.

### **Тема 1.17 Электрохимические процессы**

Понятие о двойном электрическом слое. Скачок потенциала на границе металл-раствор. Направление движения электронов и ионов в гальваническом элементе. Определение ЭДС гальванического элемента. Водородный электрод. Нормальные (стандартные) электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем. Уравнение Нернста (без вывода). Электрохимический ряд напряжений металлов. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Таблица, стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Влияние рН среды на величину окислительно-восстановительного потенциала.



### **Тема 1.18 Основные положения координационной теории**

Валентная координационная насыщенность и возможность образования комплексных соединений. Основные положения координационной теории. Строение комплексного соединения: комплексообразователь, лиганды, внутренняя и внешняя сферы, комплексный ион. Координационное число и степень окисления комплексообразователя. Заряд комплексного иона. Катионные, анионные и нейтральные комплексы. Принципы современной номенклатуры комплексных соединений.

### **Тема 1.19 Характер химической связи в комплексных соединениях**

Электростатическое и донорно-акцепторное взаимодействие. Факторы, определяющие способность атома выступать в качестве комплексообразователя или в качестве лиганда. Факторы, влияющие на величину координационного числа. Типичные комплексообразователи и их положение в периодической системе. Понятие об основных положениях теории координационной связи.

Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости комплексов. Понятие о двойных солях. Использование комплексообразования для растворения труднорастворимых электролитов. Роль комплексообразования в биологических процессах.

## **Раздел 2 Химия простых веществ и соединений элементов**

### **Тема 2.1 Общая характеристика водорода**

Строение атома водорода. Проявляемые степени окисления. Связи в соединениях водорода их характер. Ионные, полярные и неполярные, водородные связи.

Прочность молекулы водорода. Ее термическая диссоциация. Водород как восстановитель. Атомарный водород. Взаимодействие водорода с металлами и неметаллами. Гидриды. Их классификация. Ион водорода и ион гидроксония. Условия их существования. Биологическое значение. Нахождение водорода в природе. Изотопы водорода. Способы получения водорода в лаборатории и в технике и его применение.

### **Тема 2.2 Элементы VIIA группы (галогены)**

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение радиуса атома, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду галогенов. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Устойчивость высших валентных состояний галогенов. Особенности фтора.

Химические свойства: изменение окислительной активности галогенов в подгруппе, их отношение к воде, щелочам, металлам и неметаллам; продукты взаимодействия галогенов с водой и щелочью на холоду и при нагревании, реакции диспропорционирования. Токсичность галогенов и меры предосторожности при работе с ними, кислородосодержащие соединения галогенов.

Кислородные кислоты хлора. Изменение устойчивости, окислительных и кислотных свойств в ряду  $\text{HClO}$  –  $\text{HClO}_4$ . Принципы получения этих кислот и их солей. Применение. Хлорная известь. Бертолле́това соль. Перхлораты. Кислородосодержащие кислоты брома и иода. Их соли.

### **Тема 2.3 Элементы VIA группы (халькогены)**

Строение атомов. Характер химической связи с металлами и неметаллами. Химические свойства простых веществ. Гидриды типа  $H_2E$ , соединения кислорода с водородом.

Строение молекулы. Структура воды и льда. Физические и химические свойства воды. Вода как растворитель. Вода в природе и ее роль в жизнедеятельности организмов.

Пероксид водорода. Строение молекулы. Физические и химические свойства. Окислительно-восстановительные свойства. Ферментативное разложение пероксида водорода. Способы получения, применение.

Халькогениды, оксиды халькогенов, кислородсодержащие кислоты и их соли. Биологическая роль и химические основы применения серы, селена и их соединений. Загрязнение биосферы соединениями серы.

### **Тема 2.4 Элементы VA группы**

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду азот-висмут. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Особенности азота.

Характер химической связи в молекулах простых веществ. Строение молекулы азота по методу ВС и МО. Аллотропия фосфора: белый, красный и черный фосфор. Физические свойства простых веществ. Прочность связи в молекулах простых веществ и их реакционная способность. Химические свойства. Общие принципы получения простых веществ и их применение. Роль азота и фосфора в биохимических процессах.

Строение молекул. Физические свойства гидридов. Химические свойства гидридов. Общие принципы получения гидридов. Их практическое использование и физиологическое действие на живые организмы.

Аммиак. Получение аммиака. Термодинамические условия протекания реакции синтеза аммиака. Процессы окисления аммиака. Гидроксид аммония. Реакции присоединения аммиака. Соли аммония, их термическое разложение. Аммиакаты. Продукты замещения водорода в аммиаке. Гидроксиламин. Пептидная связь в белках.

### **Тема 2.5 Кислородосодержащие соединения азота**

Оксиды азота. Строение молекул азота и характер химических связей в них. Геометрическая форма молекул. Термодинамические условия синтеза оксида азота (II) из простых веществ. Принципы его получения. Условия получения остальных оксидов азота, Физические и химические свойства. Отношение в воде, щелочам. Окислительно-восстановительные свойства. Применение. Физиологическое действие.

Азотистая кислота, ее соли. Строение молекулы азотистой кислоты и нитрит-иона. Химические свойства. Окислительно-восстановительные свойства. Физиологическое действие.

Азотная кислота и ее соли. Строение молекулы азотной кислоты и нитрат-иона. Особенности связей в них. Физические и химические свойства концентрированной и разбавленной азотной кислоты. Состав продуктов ее взаимодействия с металлами и неметаллами, царская водка. Механизм ее действия.

Промышленные способы получения азотной кислоты и ее применение. Нитраты. Их термическая устойчивость. Применение. Азотные удобрения. Развитие туковой промышленности в Беларуси. Круговорот азота в природе.

### **Тема 2.6 Кислородосодержащие соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута**

Оксиды фосфора. Фосфористый и фосфорный ангидриды. Полимерное строение их молекул, характер связей в них. Физические и химические свойства. Отношение к воде, щелочам. Принципы получения. Применение.

Кислородосодержащие кислоты фосфора и их соли. Координационное строение молекул фосфорных кислот. Окислительно-восстановительные свойства. Поликонденсация ортофосфорной кислоты. Мета-, пиро- и полифосфорные кислоты. Особенности их строения. Роль в биологических процессах. Природные фосфаты и их переработка на фосфорные удобрения. Фосфоритная мука, простой и двойной суперфосфат, преципитат. Сложные минеральные удобрения. Аммофос. Понятие о микроудобрениях.

Оксиды элементов (III, V). Полимерное строение оксидов. Отношение к воде, кислотам и щелочам. Гидроксида элементов (III, V). Изменение устойчивости, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов элементов (III, V) в ряду мышьяк-висмут. Амфотерность гидроксидов. Их соли и тиосоли. Особенности их гидролиза. Токсичность соединений мышьяка, сурьмы и висмута.

### **Тема 2.7 Элементы IVA группы**

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Изменение атомных радиусов, энергии ионизации, сродства к электрону и электроотрицательности в ряду углерод-свинец. Характер химических связей с металлами и неметаллами. Способность углерода к образованию гомоатомных цепей Э-Э, кратных связей. Гетероцепи Si – O – Si в химии кремния.

Структура и свойство аллотропных модификаций углерода. Реакционная способность простых веществ. Роль в биологических процессах.

Строение молекул. Физические и химические свойства. Изменение устойчивости и реакционной способности гидридов в ряду  $\text{CH}_4$ - $\text{PbH}_4$ .

Оксиды углерода. Особенности строения молекул. Физические и химические свойства. Токсичность оксида углерода (II). Роль оксида углерода (IV) в жизнедеятельности живых организмов. Парниковый эффект.

Угольная кислота и ее соли. Строение молекулы угольной кислоты и карбонат-иона. Равновесия в водных растворах диоксида углерода. Особенности диссоциации угольной кислоты. Карбонаты и гидрокарбонаты. Основные карбонаты. Термическая устойчивость карбонатов. Временная жесткость воды и способы ее устранения. Получение и применение карбонатов. Карбонатное равновесие в природе.

Диоксид кремния. Его полимерное строение. Сравнение энергии связей C – O и Si – O. Особенность силоксановой связи Si – O – Si. Физические и химические свойства диоксида кремния.

Кремниевые кислоты и их соли. Особенности строения молекул, Природные силикаты. Алумосиликаты. Искусственные силикаты. Стекло. Керамика. Цемент.

## **Тема 2.8 Общий обзор металлов**

Положение в периодической системе. Особенности строения атомов. Кристаллическая структура металлов. Особенности металлической связи. Проводники, полупроводники и диэлектрики. Физические и химические признаки металличности. Общая характеристика валентных состояний металлов главных и побочных подгрупп. Закономерности изменения свойств гидроксидов металлов в периодах и группах периодической системы. Природные соединения металлов. Руды. Принципы их обогащения. Общие методы получения металлов и их очистки. Значение металлов. Роль металлов в жизнедеятельности растительных и живых организмов.

## **Тема 2.9 Металлы А-групп**

Щелочные металлы. Строение атомов. Характер связи в соединениях. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Роль натрия и калия в жизнедеятельности живых и растительных организмов.

Бериллий, магний, щелочноземельные металлы. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Изменение кислотно-основных свойств гидроксидов в ряду бериллий – барий. Жесткость воды и её устранение. Роль элементов в живой природе.

Алюминий. Подгруппа галлия. Строение атомов. Характер связи в соединениях. Положение в электрохимическом ряду напряжений металлов. Общая характеристика оксидов, пероксидов, гидроксидов и солей. Изменение кислотно – основных свойств гидроксидов в ряду алюминий – таллий. Борная кислота и бораты. Амфотерность алюминия и гидролиз его солей.

Металлы IVA группы. Общая характеристика металлов. Сопоставление их физических и химических свойств со свойствами углерода и кремния. Токсичность свинца.

## **Тема 2.10 Переходные элементы (металлы В групп)**

Общая характеристика d-элементов. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Характерные типы связей в соединениях. Закономерности в изменении свойств простых веществ и соединений переходных элементов в периодах и группах. Способность комплексообразования. Роль элементов в биологических системах.

Общая характеристика групп меди и цинка. Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения меди (I) и (II) и цинка (II). Оксиды, гидроксиды, соли. Комплексные соединения меди и цинка. Различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп, I и II групп. Роль меди и цинка в функционировании живых организмов. Токсичность кадмия и ртути.

## **Тема 2.11 Общая характеристика элементов групп хрома, марганца, элементов семейства железа**

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения хрома (III) и их особенности. Соединения хрома (VI): хромовые кислоты и их соли. Окислительные свойства соединений хрома (VI). Сравнение свойств элементов подгруппы хрома со свойствами халькогенов. Роль в живой природе.

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Соединения марганца (II), (IV), (VI) и (VII). Кислотно-основные свойства гидроксидов марганца в различных валентных состояниях. Окисление перманганат-ионом в зависимости от кислотности среды. Сравнение свойств элементов подгруппы марганца со свойствами галогенов. Значение марганца для жизнедеятельности живых организмов.

Строение атомов. Проявляемые степени окисления. Свойства простых веществ. Оксиды, гидроксиды и соли железа, кобальта и никеля. Гидролиз солей железа. Комплексные соединения железа и кобальта и их роль в процессах жизнедеятельности живых организмов.

## 4.2 Перечень рекомендованной литературы

### *Основная*

1. Лекции по общей и неорганической химии : учебное пособие / составители О. Н. Киселева [и др.]. – Самара : Реавиз, 2022. – 215 с. – Режим доступа : для авториз. пользователей : <https://e.lanbook.com/book/326486>
2. Мифтахова, Н. Ш. Общая и неорганическая химия : теория и практика : учебное пособие / Н. Ш. Мифтахова, Т. П. Петрова. – 2-е изд., испр. и доп. – Казань : КНИТУ, 2019. – 336 с. : ил., табл., схем. – Режим доступа : по подписке : <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=683799>

### *Дополнительная*

1. Аликина, И. Б. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие / И. Б. Аликина [и др.]. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 477 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – СПб. : Лань, 2014. – 752 с.
3. Бабков, А. В. Общая, неорганическая и органическая химия / А. В. Бабков. – Москва : МИА, 2016. – 568 с.
4. Барагузина, В. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомолова, Е. В. Федоренко. – Москва : РИОР, 2013. – 272 с.
5. Бертини, И. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность / И. Бертини. – Москва : Бинوم, 2014. – 1079 с.
6. Богомолова, И. В. Неорганическая химия : учебное пособие / И. В. Богомолова. – Москва : Альфа-М, 2014. – 32 с.
7. Гаршин, А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях : учебное пособие / А. П. Гаршин. – СПб. : Питер, 2018. – 128 с.

8. Глинка, Н. Л. Общая химия. Задачи и упражнения : учебно-практическое пособие / Н. Л. Глинка. – Москва : Юрайт, 2016. – 238 с.
9. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебное пособие / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – Изд. 31-е, исправленное. – Москва : Интеграл - Пресс, 2005. – 727 с.
10. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2019. – 416 с.
11. Иванов, В. Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В. Г. Иванов, О. Н. Гева. – Москва : Инфра-М, 2016. – 320 с.
12. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – Москва : Ленанд, 2018. – 600 с.
13. Князев, Д. А. Неорганическая химия : учебник / Д. А. Князев, С. Н. Смарицын. – Люберцы : Юрайт, 2016. – 592 с.
14. Мартынова, Т. В. Неорганическая химия : учебник / Т. В. Мартынова, И. И. Супоницкая, Ю. С. Агеева. – Москва : Инфра-М, 2017. – 720 с.
15. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / под ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2018. – 144 с.
16. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. Н. Павлов. – СПб. : Лань, 2011. – 496 с.
17. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – Люберцы : Юрайт, 2016.
18. Хаданович, А. В. Неорганическая химия. Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева. Химическая связь : практическое пособие / А. В. Хаданович. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2018. – 37 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6281/>
19. Хаданович, А. В. Общая и аналитическая химия: строение вещества, закономерности протекания химических реакций : практическое руководство / А. В. Хаданович, С. М. Пантелеева. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – 47 с. – Режим доступа : <http://elib.gsu.by/handle/123456789/6347>.
20. Хрущева, И. В. Общая и неорганическая химия : учебник / И. В. Хрущева. – СПб. : Лань, 2016. – 496 с.